Série A, n° 3581
N° d'ordre
4453

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques OUDAR

Licencié ès-Sciences Physiques - Attaché de Recherches au C. N. R. S.

1re THÈSE

Etude de l'action du soufre sur le cuivre aux températures élevées

2me THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 9 décembre 1960 devant la Commission d'examen

MM. G. CHAUDRON, *Président*
J. BÉNARD, P. AIGRAIN } *Examinateurs*

ÉDITIONS MÉTAUX
32, Rue du Maréchal-Joffre, St-Germain-en-Laye (S.-&-O.)

Série A, n° 3581
N° d'ordre
4453

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques OUDAR

Licencié ès-Sciences Physiques - Attaché de Recherches au C. N. R. S.

1re THÈSE

Etude de l'action du soufre sur le cuivre aux températures élevées

2me THÈSE. — **PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ**

Soutenues le 9 décembre 1960 devant la Commission d'examen

MM. G. CHAUDRON, *Président*
J. BÉNARD, P. AIGRAIN } *Examinateurs*

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

PROFESSEURS

Doyen ..... J. PÉRÈS

MM.	G. JULIA .... T		Analyse supérieure et algèbre supérieure.
	DE BROGLIE .. T		Théories physiques.
	PRENANT .... T		Anatomie et Histologie comparées.
	PÉRÈS ..... T		Mécanique des fluides et applications.
	BARRABÉ .... T		Géologie structurale et géologie appliquée.
	J. BOURCART.. T		Géographie physique et géologie dynamique.
	PLANTEFOL .. T		Botanique
	GRASSÉ .... T		Evolution des êtres organisés.
	PRÉVOST .... T		Chimie organique.
	BOULIGAND .. T		Application de l'analyse à la géométrie.
	CHAUDRON .. T		Chimie appliquée.
	WYART ..... T		Minéralogie.
	TEISSIER .... T		Zoologie.
	MANGENOT .. T		Biologie végétale.
	P. AUGER .. T		Physique quantique et relativité.
	MONNIER .... T		Physiologie générale.
	PIVETEAU .... T		Paléontologie.
	ROCARD .... T		Physique (E.N.S.).
	H. CARTAN .. T		Mathématiques (E.N.S.).
	LAFFITTE .... T		Chimie générale.
	FAVARD .... T		Géométrie supérieure.
	COULOMB .... T		Physique du globe.
	Mlle COUSIN.. T		Biologie animale. (S.P.C.N.).
	CHRÉTIEN .. T		Chimie minérale.
	P. DRACH.... T		Zoologie.
	KASTLER .... T		Physique (E.N.S.)
	EPHRUSSI .. T		Génétique.
	WURMSER .... T		Biologie physico-chimique.
	RIVIÈRE .... T		Géologie (S.P.C.N.), Orsay.
	GAUTHERET .. T		Biologie végétale (P.C.B.).
	LUCAS ..... T		Recherches physiques.
	A. THOMAS .. T		Biologie cellulaire.
	ARNULF .... T		Optique appliquée.
	M. MORAND.. T		Enseignement de physique.
	SOLEILLET .. T		Physique (P.C.B.).
	FORTIER .... T		Mécanique expérimentale des fluides.
	DANJON .... T		Astronomie.
	PETIT ..... T		Biologie maritime.
	QUENEY .... T		Météorologie et dynamique atmosphérique.
	GALLIEN .... T		Embryologie.
	EICHHORN .. T		Biologie végétale (S.P.C.N.).
	DE CUGNAC .. T		Biologie végétale (S.P.C.N.).
	Mlle CAUCHOIS T		Chimie physique.
	THELLIER .. T		Physique du globe.
	L'HÉRITIER .. T		Génétique.
	GRIVET ..... T		Radioélectricité.
	PONCIN .... T		Mécanique générale.
MM.	DUBREIL .... T		Arithmétique et théorie des nombres.
	QUELET ..... T		Chimie organique.
	CAGNIARD .... T		Géophysique appliquée.
	CHAMPETIER.. T		Chimie macromoléculaire.
	CUVILLIER .. T		Micropaléontologie.
	JUNG ..... T		Pétrographie.
	TRILLAT .... T		Microscopie et diffraction électronique.
	WIEMANN .... T		Chimie organique et structurale.
	JACQUINOT .. T		Spectroscopie et physique céleste.
	VASSY ..... T		Physique de l'atmosphère.
	DESTOUCHES.. T		Théories physiques.
	M. PRUVOST.. T		Géologie.
	AMIEL ..... T		Chimie générale.
	HOCART .... T		Minéralogie.
	J.-P. MATHIEU T		Physique (option), Orsay.
	COUTEAUX .. T		Biologie animale (P.C.B.).
	MAY ..... T		Zoologie (Orsay).
	CHOQUET .... T		Théorie des fonctions et topologie.
	FELDMANN .. T		Biologie végétale marine.
	GUINIER .... T		Physique des solides.
	JOST ..... T		Physiologie comparée.
	FORTET .... T		Calcul de probabilités et physique mathématique.
	SCHWARTZ .. T		Calcul différentiel et intégral.
	CHOUARD .. T		Physiologie végétale.
	MALAVARD .. T		Aviation.
	BRELOT .... T		Calcul différentiel.
	NORMANT .. T		Synthèse organique
	BENARD .... T		Chimie minérale
	BUVAT ..... T		Botanique (E.N.S.).
	DUGUÉ ..... T		Statistiques mathématiques.
	GELOSO .... T		Chimie (S.P.C.N.).
	SOULAIRAC .. T		Psychophysiologie.
	ULRICH .... T		Physiologie végétale.
	MARÉCHAL .. T		Optique théorique et appliquée.
	KIRRMANN .. T		Théories chimiques.
	CHADEFAUD .. T		Botanique.
	Mlle LE BRETON T		Physiologie générale.
	SALEM ..... T		Mathématiques générales.
	LELONG .... T		Mathématiques générales.
	DEVILLERS .. T		Anatomie et histologie comparées.
	EHRESMANN .. T		Topologie algébrique.
	FRANÇON .... T		Physique (S.P.C.N.).
	GLANGEAUD .. T		Géographie physique et géologie dynamique.
	GODEMENT .. T		Mathématiques (M.G.P.).
	PISOT ..... T		Technique mathématique de la physique.
	ROCH (E.) .. T		Géologie.

MM.	SCHATZMANN..	T	Astrophysique.
	TERMIER	T	Paléontologie stratrigraphique.
	ZAMANSKY ..	T	Mathématiques générales.
	LENNUIER ..	T	Physique (M.G.P.)
	RIZET		Génétique.
	ROUTHIER ..	T	Géologie appliquée.
	Mme TONNELAT	T	Relativité.
	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
	SOUCHAY	T	Chimie générale.
	AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
	BRUSSET		Chimie minérale.
	M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies.
	Mme CHAIX ..		Chimie biologique.
	Mme HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.).
	PIAUX		Chimie (M.P.C.).
	BRUN	T	Mécanique expérimentale des fluides.
	LEDERER	T	Chimie biologique.
	Mme DUBREIL.	T	Mathématiques.
	Mme LELONG .	T	Mathématiques (E.N.S.).
	BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
	COTTE	T	Physique (Orsay).
	DUBOIS J. E.	T	Chimie organique.
	LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).
	MICHEL A. ..	T	Chimie (S.P.C.N.).
	OLMER	T	Energétique générale.
	ROUAULT	T	Physique générale.
	GAUTHIER ..	T	Mécanique appliquée.
	BARCHEWITZ .	T	Chimie physique.
	BROSSEL	T	Physique atomique.
	BUSER		Physiologie comparée.
	CAMUS		Physiologie végétale (3e e.).
	CASTAING ..		Physique générale.
	CURIEN		Minéralogie et cristallographie.
	MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
	PANNETIER ..		Chimie (S.P.C.N.).
	POSSOMPES ..		Zoologie.
	PULLMANN ..		Chimie théorique.
	TEILLAC		Physique nucléaire et radioactivité.
	TONNELAT ..		Biologie physico-chimique.
	VILLE	T	Econométrie.
	WILLEMART ..		Chimie (P.C.B.).
	DODÉ	T	Chimie (S.P.C.N.), Orsay.
	FREYMANN ..	T	Physique générale.
	GUINOCHET ..	T	Biologie végétale (Orsay).
	ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
	Mlle JOSIEN..	T	Chimie (P.C.B.).
	CHEVALLEY ..	T	Géométrie algébrique et théorique des groupes.
	ARNOULT	T	Electronique.
	CHAPELLE ..	T	Physique (M.P.C.), Orsay.
	DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
	DENY	T	Mathématiques (M.G.P.).
MM.	GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
	LUCAS G. ..	T	Géologie.
	ALLARD		Chimie physique.
	BERTHELOT ..		Physique nucléaire et radioactivité.
	BRICARD		Météorologie et physique de l'atmosphère.
Mme	ALBE-FESSARD		Psycho-physiologie.
	FRIEDEL		Physique des solides.
	M. JULIA		Etude des molécules organiques complexes.
	LENDER		Biologie animale (S.P.C.N.), Orsay.
	MAGAT		Physico-chimie des rayonnements.
	Mlle QUINTIN	T	Electrochimie.
	MONOD	T	Chimie du métabolisme.
	BENOIT	T	Physiologie animale.
	DE POSSEL ..	T	Analyse numérique.
	CHARLOT	T	Chimie analytique.
	HAISSINSKY ..	T	Radiochimie.
	LEMÉE	T	Physiologie (B.M.P.V.).
	GUÉRIN	T	Chimie (M.P.C.).
	CHATELET M.		Chimie (S.P.C.N.).
	JEAN		Physique nucléaire et radioactivité.
	MATTLER ...		Physique (S.P.C.N.).
	MICHEL (Louis		Physique théorique des hautes énergies.
	RUMPF		Chimie (P.C.B.).
	BERGERARD		Zoologie (Orsay).
	BERTEIN		Electronique.
	BOUISSIÈRES		Chimie des radioéléments.
	Mme COUTURE		Physique (P.C.B.).
	ELLENBERGER		Géologie structurale et géologie appliquée.
	FRANC		Biologie animale.
	SCHNELL ..		Botanique tropicale.
	STOLKOWSKI		Physiologie générale.
	ACHER		Chimie biologique (Orsay).
	BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.).
	BEAUMONT ..		Biologie animale (S.P.C.N.).
	BLAMONT		Géophysique ionosphère.
	BOURREAU ..		Biologie végétale S.P.C.N. (Orsay).
	CURIE D. ..		Physique (M.G.P.).
	DURANT-DELGA		Géologie
	FRÉON		Chimie (P.C.B.).
	HELLER		Physiologie végétale.
	TORTRAT		Calcul des probabilités.
	CAILLEUX ..		Géologie (S.P.C.N.).
	MAGNAN		Physique (M.P.C.).
	DAUDEL		Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
	Mlle FOURCROY		Biologie végétale (S.P.C.N.).

Secrétaire général ..... M. C. MONIER.

Ce travail a été effectué au laboratoire de M. Bénard, professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance. L'intérêt constant qu'il a manifesté à l'égard de mes recherches et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer, m'ont été particulièrement précieux.

Je prie M. le Professeur Chaudron, membre de l'Institut, d'accepter mes remerciements très respectueux pour l'honneur qu'il me fait en présidant mon Jury de Thèse.

Je remercie enfin les membres du laboratoire pour l'aide très efficace qu'ils m'ont apportée.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538125_0018

Etude de l'action du soufre sur le cuivre aux températures élevées *

par Jacques OUDAR
licencié ès Sciences physiques
attaché de recherches au C.N.R.S.

INTRODUCTION

L'étude des réactions superficielles des gaz sur les métaux apporte chaque année une contribution importante à l'amélioration de nos connaissances sur l'état solide et à la résolution des problèmes posés par la corrosion. Si le mécanisme d'une réaction apparemment aussi simple que celle qui met en jeu un corps solide et un gaz est loin d'être élucidé, les raisons en sont multiples : les propriétés physico-chimiques de la surface, essentiellement fonctions de la nature du métal et des facteurs de la réaction, sont autant de variables qui interfèrent sur la vitesse de formation du composé formé. Une catégorie de réactions est cependant justiciable d'une certaine généralisation : ce sont celles dans lesquelles un métal doué pour l'oxygène d'une affinité appréciable, se trouve porté à haute température dans une atmosphère fortement oxydante; on sait que, dans ces conditions, il y a formation très rapide d'une couche continue d'oxyde; la cinétique de croissance d'une telle couche, dont le facteur régulateur est la migration des ions suivant une direction perpendiculaire à la surface du métal, obéit le plus souvent à une loi du type parabolique.

De récentes observations ont montré qu'il n'en est plus de même lorsque l'on diminue le pouvoir oxydant de l'atmosphère. L'oxyde ne se présente plus alors sous forme d'une pellicule continue, mais sous forme d'individus cristallins isolés. Le fait que ce phénomène, appelé germination, soit resté si longtemps inaperçu semblait restreindre son intérêt à un nombre limité de cas particuliers. Cependant les recherches effectuées depuis ces dernières années sur de nombreux systèmes métal-oxygène ont montré qu'il possède un caractère très général. Il suffit pour s'en persuader de constater que sur des métaux aussi différents que le fer et l'argent, il est susceptible d'apparaître, lorsque l'on réalise des conditions de température et de pressions favorables.

Pouvait-on élargir encore davantage le cadre de ce phénomène en le mettant en évidence dans une réaction où l'oxygène serait remplacé par un autre gaz ? C'est pour répondre à cette question que nous avons entrepris par sulfuration dans des mélanges hydrogène-hydrogène sulfuré, les expériences décrites dans ce mémoire.

Le choix du cuivre s'est imposé pour plusieurs raisons. Il présente du point de vue pureté, préparation des cristaux, préparation de la surface, des avantages pratiques indiscutables; il a été, d'autre part, très étudié en oxydation, notamment par F. Gronlund en ce qui concerne le processus de germination [1]. Nous pouvions espérer aboutir à des conclusions particulièrement intéressantes, en comparant les résultats obtenus sur un même métal, par deux réactions de nature différente.

A la suite de ces études, nous avons été amené à envisager un aspect complémentaire

* Extrait de " Métaux, Corrosion, Industries ", nos 423, Novembre 1960, et 424, décembre 1960.

de ces phénomènes. Lorsque la pression de soufre n'est plus suffisante pour assurer la formation du sulfure, son interaction avec le cuivre n'en est pas, pour autant, négligeable. Dans le cas de l'oxydation, Bénard et Moreau ont montré que, dans de telles conditions, la couche d'oxygène adsorbé semble avoir une influence décisive sur la morphologie des surfaces métalliques [2]. La compréhension d'un tel mécanisme est intimement liée à nos connaissances sur les phénomènes d'adsorption. Malheureusement l'évaluation de quantités de matières aussi faibles que celles qui président à l'édification d'une couche monomoléculaire limite considérablement les moyens d'investigation du chercheur. Nous disposions d'une méthode mise au point par J. Bénard et J. F. Laurent [3], basée sur l'emploi de l'isotope ^{35}S émetteur de rayonnement β, qui nous a permis, grâce à sa très grande sensibilité, d'aborder cette étude avec une précision suffisante.

Enfin, aux températures auxquelles nous opérions, la solubilité du soufre dans le réseau métallique devient appréciable et se superpose aux deux réactions superficielles envisagées. Très peu de données existent sur ce sujet dans la littérature. Il était donc nécessaire d'en effectuer une étude systématique.

Notre exposé peut être divisé en six chapitres :

Chapitre Premier. — Techniques utilisées pour la préparation, la sulfuration et l'examen des échantillons de cuivre.

Chapitre II. — Domaine d'existence et évolution cinétique du phénomène de germination par sulfuration.

Chapitre III. — Aspects morphologique et structural des germes résultant de l'observation par microscopie optique, microscopie électronique et diffraction électronique.

Chapitre IV. — Interaction germes-défauts du métal.

Chapitre V. — Etude de la solubilité du soufre entre 600 °C et 1 000 °C.

Chapitre VI. — Etude de l'adsorption chimique réservisible.

Conclusions Générales.

CHAPITRE PREMIER

Techniques utilisées pour la préparation, la sulfuration et l'examen des échantillons

1.1. — PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

1.1.1. - Pureté du métal

Un grand nombre de travaux effectués depuis une vingtaine d'années, ont montré le rôle très important joué par les atomes étrangers dans les propriétés d'un métal. Une très faible teneur en impuretés peut être efficace, si leur répartition au lieu d'être uniforme se manifeste par des concentrations locales importantes. Le souci de ne pas négliger ce facteur nous a donc incité à effectuer une étude comparative sur des métaux de deux origines différentes : cuivre OFHC de pureté moyenne et cuivre de plus haute pureté (de titre conventionnel 99,999 %) provenant de l'American Smelting and Refining Company, que nous appellerons (H. P.). Nous ne préciserons la nature du cuivre utilisé que dans les expériences où des différences appréciables dans les résultats obtenus sur les deux métaux, sont la conséquence de leur teneur inégale en impuretés.

1.1.2. - Nature des cristaux

Nous avons utilisé, suivant les cas, des échantillons polycristallins ou des échantillons monocristallins. Les premiers étaient obtenus à partir de feuilles laminées de 1 mm d'épaisseur et présentaient une superficie comprise entre 1,5 et 2 cm^2. Les cristaux de superficie inférieure au mm^2 étaient représentatifs d'un grand nombre d'orientations cristallines.

Par contre, pour l'élaboration de monocristaux plans nous avons fait appel à la méthode de Bridgman : une lame de cuivre de 1 mm d'épaisseur était portée au-dessus de son point de fusion, dans un moule en graphite de pureté nucléaire, sous vide ou sous atmosphère d'argon purifié et un refroidissement très lent permettait d'obtenir une plaquette monocristalline. Cette méthode donne des cristaux dont la face principale présente une orientation quelconque. La technique, qui consiste à effectuer la croissance à partir d'un germe de l'orientation désirée, nécessite une mise au point, rendue laborieuse par le point

de fusion élevé du métal. Nous avons donc préféré pour avoir une face d'indices simples (100), (110), ou (111) l'obtenir à partir d'un cylindre monocristallin ; l'intersection et l'angle recherché avec la section principale du cylindre étaient déterminés par la méthode de Laüe en retour, et le découpage effectué à l'aide d'une scie d'horloger à denture très fine. La zone perturbée par le travail mécanique était dissoute dans une solution d'acide nitrique et la surface soumise à la préparation décrite plus loin.

Enfin, pour l'étude morphologique de la germination, nous avons utilisé des sphères monocristallines, ceci permet sur un seul échantillon, une représentation de toutes les orientations possibles. La figure 1 montre le dispositif nécessaire à l'élaboration des sphères.

Le chauffage se fait par induction. Le moule en graphite est placé vertical dans un tube en silice relié à une installation de vide. Le cuivre déposé dans la partie cylindrique supérieure remplit le moule entier lors de la fusion. Au cours du refroidissement la solidification prend naissance à l'extrémité inférieure, à partir d'un germe unique de cristallisation, pour se propager ensuite dans toute l'étendue de la masse. Le diamètre des sphères adopté était de 14 mm. Le même principe a servi à la réalisation des cylindres monocristallins.

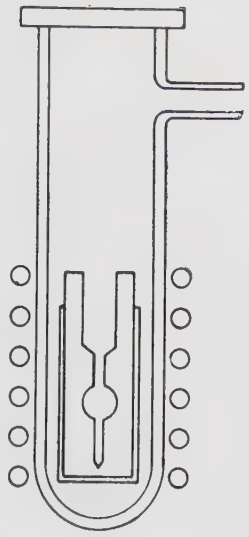


FIG. 1
Appareil de formation des sphères monocristallines par fusion.

1.1.3. - Préparation de la surface

Nous avons apporté un soin tout particulier à la préparation de la surface. Celle-ci comprenait essentiellement un polissage humide sur papier abrasif de grosseur de grains décroissante, suivie d'un recuit à 1 000 °C pendant quatre à cinq heures sous vide résiduel d'hydrogène, ayant pour but de faire disparaître les déformations du réseau dues au travail mécanique. Ce recuit permettait également dans le cas de plaquettes polycristallines, d'obtenir des cristaux de recristallisation de dimensions suffisantes. Puis les échantillons étaient de nouveau polis au papier 600.

Le polissage électrolytique, dernier stade de la préparation, permettait, en supprimant la couche superficielle écrouie d'obtenir une surface spéculaire. Les meilleurs résultats étaient obtenus dans un bain phosphorique à 1 000 g/litre sous une tension de 1,8 V, pendant 30 mn au minimum, suivant la méthode de Jacquet. Le lavage des échantillons était réalisé de la façon suivante: rinçage sous eau distillée pendant quelques secondes; suivi d'une immersion dans une solution d'acide phosphorique à 10 %, ensuite de nouveau rinçage sous courant d'eau distillée et enfin séchage sous un jet d'air comprimé. Avant chaque sulfuration, les échantillons étaient portés une à deux heures sous hydrogène purifié, à la température de l'expérience. Cette manière d'opérer semble devoir éviter la persistance de toute trace de contamination provenant du bain de polissage, ou d'oxyde éventuellement formé à la température ordinaire. L'examen de la surface par diffraction électronique sous incidence rasante, effectué après ce traitement, ne montre en effet que les taches du métal. Il est probable qu'une ou deux couches monomoléculaires de substances étrangères seraient décelables par cette méthode [4, 5].

1.2. — RÉALISATION DE L'ATMOSPHÈRE SULFURANTE

1.2.1. - Principe

Aux températures de nos expériences, la pression de soufre correspondant à la dissociation du sulfure cuivreux, est très faible. Si l'on veut opérer dans des conditions voisines de celles qui définissent l'équilibre, il faut donc avoir recours à un mélange hydrogène-hydrogène sulfuré. Ce mélange était réalisé par décomposition d'un sulfure dans l'hydro-

gène, à une température fixant le rapport des deux constituants gazeux. Nous avons choisi le sulfure cuivreux, car nous pouvions ainsi en agissant sur les températures respectives du sulfure décomposé et de l'échantillon de cuivre étudié, nous trouver soit en conditions sulfurantes, soit en conditions réductrices à l'égard du métal.

1.2.2. - Préparation du sulfure

Le sulfure était préparé par synthèse directe à partir de ses éléments. Sa composition présentait un excès de cuivre par rapport à celle de Cu_2S, afin que l'activité du cuivre puisse être considérée comme constante, lors de la réalisation de l'équilibre Cu_2S - Cu - H_2S - H_2. Le cuivre et le soufre en proportions voulues, étaient placés en ampoule de silice transparente; l'ampoule était ensuite reliée à un système à vide, scellée après un pompage de six heures, puis portée plusieurs jours à 500 °C. scellement de l'ampoule. Le sulfure avant utilisation était finalement broyé au mortier d'agate, ce qui permettait de l'avoir sous une forme très divisée.

1.3. — APPAREILLAGE ET TECHNIQUE OPÉRATOIRE

Celui-ci comprend essentiellement :

1° Un circuit de purification d'hydrogène.

2° Un groupe de pompage à vide.

3° L'appareil de sulfuration proprement dit.

1.3.1. - Circuit de purification d'hydrogène (fig. 2)

L'hydrogène provenant d'une bouteille du commerce passe tout d'abord dans un four à amiante platinée portée à 350-400 °C. La va-

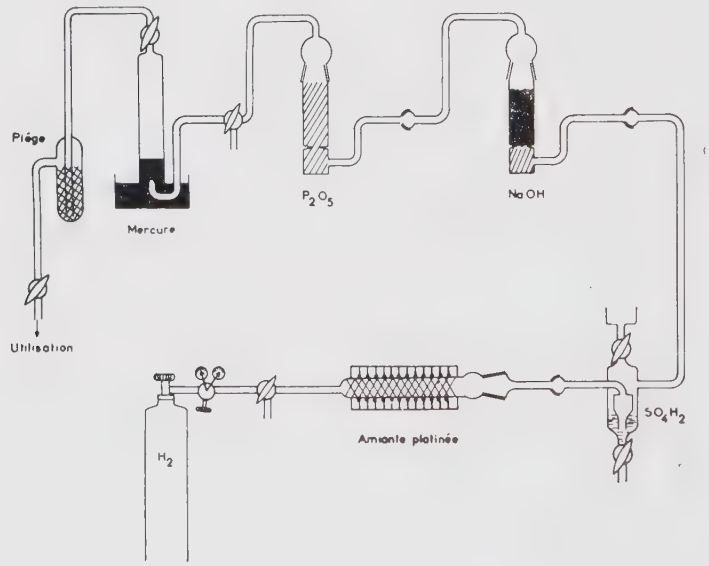


FIG. 2
Circuit de purification d'hydrogène

Cette préparation présente quelques difficultés. En effet, le cuivre pulvérulent utilisé, obtenu par réduction d'oxyde cuivrique dans l'hydrogène réagit par simple broyage avec le soufre et l'on risque la formation de sulfate ou d'oxyde, si cette opération a lieu dans l'air. Nous avons donc pris la précaution de ne mettre au contact les deux éléments qu'après

peur d'eau formée est éliminée par passage dans l'acide sulfurique, sur de la soude caustique et, enfin, sur de l'anhydride phosphorique; l'introduction sous vide se fait par l'intermédiaire d'une cloche à mercure, suivie d'une piège à azote liquide ayant pour but de retenir les vapeurs de mercure et les dernières traces de vapeur d'eau.

1.3.2. - Circuit de pompage à vide

Il est constitué par l'ensemble classique d'une pompe mécanique, d'une pompe à vapeur de mercure et, enfin, d'un piège à azote liquide placés en série. L'utilisation de canalisations de diamètres assez faibles, rendue nécessaire par la conception elle-même de l'appareil, limite le vide obtenu à 10^{-3}-10^{-4} mm de mercure. Cependant, en effectuant un remplissage préalable d'hydrogène avant chaque expérience, nous pouvions considérer la pression résiduelle d'oxygène comme pratiquement négligeable.

1.3.3. - Appareil de sulfuration

Initialement l'appareil de sulfuration était constitué de la façon suivante : une partie centrale avec les arrivées de vide et d'hydrogène desservant deux tubes laboratoire. Dans l'un de ces tubes, le sulfure de cuivre était décomposé dans l'hydrogène. Dans l'autre, les échantillons de cuivre subissaient les traitements de recuit nécessaires. Le début de l'expérience était marqué par la mise en communication des deux tubes, le vide étant préalablement établi dans l'enceinte contenant les échantillons de cuivre.

Cet appareil s'est révélé très rapidement insuffisant, ce qui s'est traduit par un manque de reproductibilité dans les résultats. En effet, dans le tube où l'on décompose le sulfure, le rapport H_2S/H_2 ne correspond à l'équilibre qu'au voisinage immédiat de celui-ci; à mesure que l'on s'en éloigne, il s'établit un gradient de concentration dû à la ségrégation thermique des deux gaz, dont les densités sont très différentes. Il en résulte donc que la pression partielle de soufre au-dessus de l'échantillon, est une fonction complexe de la consommation de celui-ci, des températures des deux fours et de la géométrie de l'appareil.

Nous nous sommes donc trouvés dans l'obligation d'apporter certaines améliorations, qui nous conduisirent au système définitivement adopté, représenté sur la figure 3.

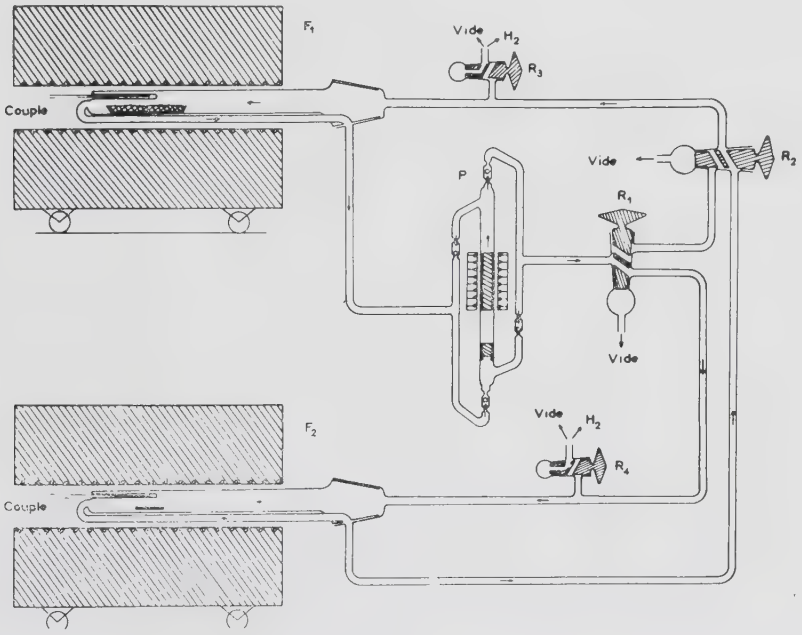


FIG. 3
Appareil de sulfuration.

Les principaux éléments sont les suivants :

a) *Tubes laboratoire :*

Ils sont en silice transparente. L'arrivée des gaz se fait par le tube de grosse section. La sortie par un tube de 4 mm de diamètre dont

l'extrémité se termine par une soudure interne sur un rodage unique.

b) *Fours* (F_1 et F_2) :

Ils sont à résistance de Kanthal. Leur régulation est assurée par une tige dilatable commandant un relais; lorsque la température de l'un d'eux s'élève, une résistance additionnelle (4 Ω) s'ajoute à sa résistance propre (12 Ω). L'intensité du courant d'alimentation oscillant entre deux valeurs voisines, assure la stabilisation à ± 1 °C. La température est repérée par couples thermoélectriques Pt-Pt rhodié, placés au contact de la paroi extérieure des tubes de silice, au niveau de l'échantillon de cuivre et du sulfure décomposé.

c) *Pompe à commande électromagnétique* (P) :

Construite en pyrex, elle est incorporée dans le circuit. Elle fonctionne à double effet grâce à quatre billes, jouant le rôle de soupapes, reposant sur des sièges rodés. Le piston fermé de façon étanche sur un noyau de ferrite est commandé par une bobine située à l'extérieur du cylindre, sa retombée est amortie par un disque de nylon tressé.

Plusieurs systèmes : électronique, à relais de mercure, ont été conçus pour l'alimentation en discontinu de la bobine. Celui qui a donné les meilleurs résultats est représenté sur la figure 4 : un moteur synchrone commande à

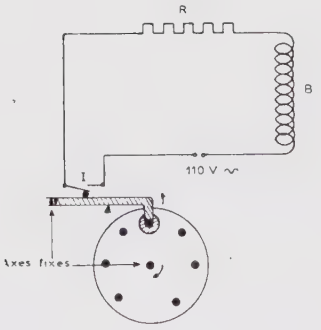


Fig. 4

Alimentation électrique de la bobine de la pompe à circulation.

intervalles réguliers un microcontacteur I incorporé dans le circuit de la bobine alimentée en 110 V alternatif. Un tel dispositif est capable d'assurer une vitesse de circulation des gaz comprise entre 200 et 1 000 cc/mn dans un domaine de pression allant de 1 à 2 cm de mercure jusqu'à une atmosphère.

1.3.4. - Technique opératoire

L'atmosphère sulfurante est préparée par passage en circuit fermé d'hydrogène sur le mélange cuivre-sulfure cuivreux. Le tube contenant l'échantillon de cuivre étudié est court-circuité pendant cette opération au moyen des robinets R_1 et R_2. La durée de préparation est comprise entre une heure et cinq heures suivant la température. Pour obtenir le rapport pH_2S/pH_2 désiré, nous agissons sur la température de l'équilibre $Cu\text{-}Cu_2S\text{-}H_2S\text{-}H_2$. En nous référant aux valeurs établies par Richardson et Antill [6] la variation de l'énergie libre pour la réaction $H_2 + Cu_2S\,(\gamma) \rightleftharpoons H_2S + Cu$ est représentée par l'équation : ΔG° (800 — 1 313 °K) = (9 840 + 4,45 T) cal. Le choix de la vitesse de circulation a nécessité une étude préalable qui sera décrite plus loin.

Après un traitement d'une heure sous hydrogène à la température de l'expérience, le vide est réalisé sur l'échantillon de cuivre et la communication établie avec l'autre partie du circuit à l'aide de R_1 et R_2. Les flèches représentent le trajet des gaz. A la fin de l'expérience le tube laboratoire contenant l'échantillon est isolé, vidé et refroidi par trempe à l'eau. L'hydrogène sulfuré piégé à la température de l'azote liquide est entraîné après réchauffement du piège par une circulation d'air et fixé par barbotage dans une solution de soude caustique.

1.4. — MÉTHODES D'EXAMEN

1.4.1. - Mesure du poids de soufre fixé

L'étude quantitative de la sulfuration du cuivre est grandement facilitée par l'existence de l'isotope radioactif ^{35}S. La méthode utilisée est en effet d'une sensibilité très supérieure à la plupart des méthodes usuelles, gravimétriques, volumétriques ou électrométriques. Elle est d'une très grande souplesse si l'on emploie des activités différentes de soufre, suivant la nature du phénomène étudié. Nous avons, par exemple, effectué avec la même précision des mesures correspondant à des fractions de couche monomoléculaire dans le domaine de l'adsorption chimique et des mesures d'épaisseurs de plusieurs dizièmes de microns dans le cas de la sulfuration.

Elle présente l'avantage de n'être pas destructrice, ce qui autorise l'utilisation en parallèle d'autres méthodes d'investigation. Elle permet enfin, par des mesures locales sur un même échantillon, de compléter utilement la méthode par autoradiographie. Rappelons le principe de la mesure et le dispositif adopté [3].

Le soufre ^{35}S se désintègre suivant la relation :

$$^{35}S \rightarrow {}^{35}_{17}Cl \text{ stable} + {}^{0}_{-1}e$$

avec émission de rayonnements β^- de faible énergie (0,167 meV) et une période radioactive de 87,1 jours. Le Commissariat à l'énergie atomique nous a fourni du soufre de haute activité spécifique (comprise entre 0,1 mc/mg et 1 mc/mg).

Après sulfuration, l'activité des échantillons est mesurée à l'aide d'un compteur cloche à fenêtre mince (2 mg/cm²) relié à un dispositif de comptage. La fenêtre du compteur repose sur une plaque de laiton de 6/10 mm percée d'une ouverture circulaire dont le diamètre était, suivant l'aire que nous voulions explorer, de 4 mm ou de 8 mm.

Un système de repérage permet de situer une partie quelconque de l'échantillon sous cette ouverture qui livre seule passage aux rayonnements β du soufre. L'étalonnage consiste à établir une relation entre le nombre d'impulsions enregistrées par minute et une masse de soufre répartie en couche mince en regard de la fenêtre. A cet effet, des solutions très diluées et homogènes de soufre dans le benzène sont préparées, dont nous disposons quelques mm³ dans une empreinte inférieure à l'ouverture utile du compteur.

La courbe de la figure 5 valable pour la plus petite des deux ouvertures de compteur utilisées, permet d'apprécier la sensibilité de la méthode (activité spécifique du soufre 1 mc/mg). Nous avons représenté en abscisse l'équivalent par cm² du poids de soufre fixé.

Toutes les courbes d'étalonnages ainsi établies se sont révélées être des droites passant par l'origine, conformément aux résultats trouvés par les auteurs de la méthode. On peut donc en conclure que l'auto-absorption est négligeable dans les conditions où nous opérions (jusqu'à des épaisseurs de 10 000 Å environ) et que, d'autre part, le rapport de proportionnalité entre le nombre d'impulsions et le poids de soufre reste valable pour de très faibles valeurs, pratiquement irréalisables par dépôts. L'utilisation de la courbe au voisinage de l'origine est donc licite.

Il est absolument nécessaire que toutes les mesures soient effectuées dans les mêmes conditions de géométrie. Nous nous sommes donc efforcés de maintenir fixe l'ensemble compteur, système de repérage, château de plomb. De fréquentes vérifications à l'aide d'une source étalon nous ont permis d'éviter les erreurs systématiques, dues par exemple à un vieillissement éventuel du compteur. Il était enfin nécessaire de tenir compte de la décroissance radio-active du soufre.

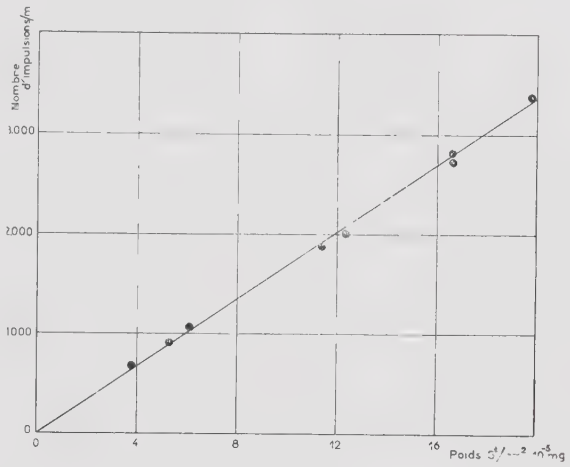


FIG. 5
Courbe d'étalonnage.

1.4.2. - Diffraction et microscopie électroniques

L'utilisation en parallèle de la diffraction électronique et de la microscopie électronique, nous a permis de compléter utilement les observations faites par microscopie optique.

D'une manière générale, les échantillons étaient d'abord examinés en diffraction par réflexion, puis dans certains cas, la couche de sulfure décollée par une méthode électrolytique, était placée dans un microscope électronique de marque O.P.L. Cet appareil permet de passer très rapidement de l'observation visuelle à l'examen en microdiffraction par transmission. Dans le cas étudié, où la structure cristalline des films de sulfure n'est pas homogène, un tel dispositif est pratiquement indispensable.

Enfin, nous avons fait appel aux procédés classiques de répliques pour obtenir des informations sur le profil de la surface après réac-

tion. Nous spécifierons le procédé employé dans la légende des figures.

1.4.3. - Décollement des films de sulfure

La méthode de décollement préconisée par Evans [7] a donné des résultats très corrects. Elle consiste à dissoudre par un procédé électrolytique le métal situé sous la couche de sulfure. La cellule utilisée, divisée en deux compartiments par un diaphragme poreux, contient une solution saturée de KCl, dans laquelle barbote un courant d'hydrogène. L'échantillon dont la face non exploitable est isolée par un vernis est portée à l'anode. L'attaque du métal est facilitée par sa mise à nu sur les bords de l'échantillon. Après une électrolyse de 10 à 20 mn sous 300 mA/cm^2, l'échantillon est agité dans un bécher rempli d'eau distillée. Le sulfure qui surnage à la surface est recueilli sur une grille recouverte préalablement d'une mince pellicule de carbone transparente aux électrons. Puis il est lavé et séché. Une autre méthode a été utilisée avec succès. Elle consiste à dissoudre le métal dans une solution de persulfate d'ammonium à 10 % et donne des résultats identiques.

La comparaison des clichés de diffraction obtenus par transmission et par réflexion nous a permis d'acquérir la certitude que le décollement ne provoque pas de transformations chimiques ni de contamination appréciables. De grandes précautions doivent être prises au cours de l'examen en microscopie électronique afin d'éviter les effets dus au chauffage du faisceau dirigé dont l'intensité peut être très importante. Nous avons suivi les modifications que le sulfure peut subir ainsi, afin de pouvoir par la suite reconnaître les plages éventuellement perturbées.

CHAPITRE II

Processus de germination domaine d'existence, évolution cinétique

2.1. — ÉTUDES ANTÉRIEURES SUR LA GERMINATION

2.1.1. - Généralités

Signalé pour la première fois par Bardolle et Bénard [8] dans le cas de l'oxydation du fer, le phénomène de germination a été observé sur le même métal par Gulbransen [9], puis par Menzel [10] et par Gronlund [1] au cours de l'oxydation du cuivre, par Moreau et Bénard sur les alliages nickel-chrome et fer-chrome [2, 11] par Martius sur le nickel [12], enfin plus récemment par Menzel sur l'argent en présence d'oxygène sous pression [13].

Deux caractéristiques permettent de situer le phénomène dans le cadre général de l'oxydation des métaux.

1° La température doit être relativement élevée.

2° La vitesse de la réaction doit être suffisamment ralentie par l'apport en réactif gazeux.

Les progrès effectués dans l'amélioration de la préparation des surfaces (polissage électrolytique) et dans la réalisation de basses pressions d'oxygène ont permis de saisir ce stade essentiellement transitoire dans la croissance des couches d'oxyde à hautes températures.

A la lumière des résultats obtenus par les auteurs précédemment cités, rappelons quels sont les caractères spécifiques du phénomène de germination. Les observations faites sur les différents systèmes métal-oxygène, ne présentant pas de contradictions fondamentales, adoptons en matière d'exemple, la réaction cuivre-oxygène, qui a fait l'objet des études les plus complètes.

2.1.2. - Description du processus d'oxydation

Un diagramme pression-temps établi par Gronlund montre les conditions de formation des germes à 500 °C (fig. 6). Trois domaines

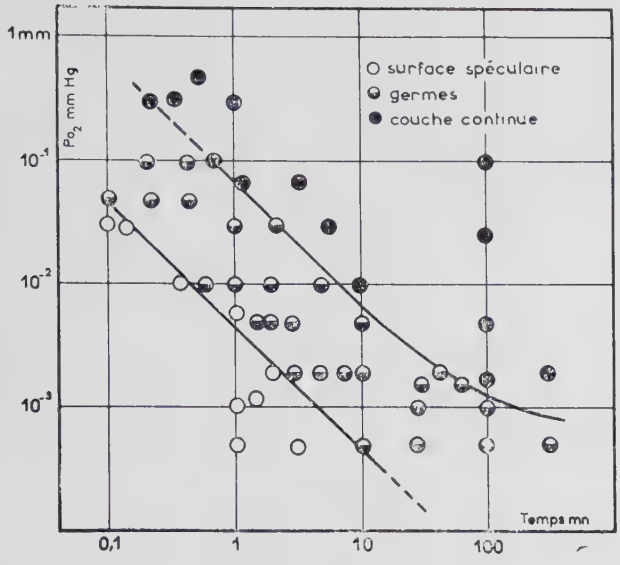


FIG. 6
Conditions de formation des germes d'oxyde.

apparaissent relatifs à trois stades différents d'oxydation :

— *Période d'incubation* (points blancs) qui correspond à l'édification d'un film mince invisible au microscope optique (10 à 50 Å) et prend fin lors de l'apparition d'un nombre déterminé de germes. Nous avons pour cette période adopté sur le diagramme de la figure 6 et sur le diagramme de la figure 11 l'expression surface spéculaire; en réalité, et surtout dans le cas de la sulfuration qui a été étudiée à plus haute température, on observe très souvent, à ce stade de la réaction, un léger voile visible à l'œil nu.

— *Période de croissance* des germes (points mi-blancs, mi-noirs).

— *Période de croissance* de la couche continue épaisse (points noirs).

L'influence de la température et de la pression d'oxygène sur le nombre des germes d'oxyde et sur la cinétique de leur croissance a donné lieu à une publication rendant compte des résultats obtenus sur le cuivre [14]: le nombre des germes augmente avec la pression et diminue avec la température. Cette évolution qui s'effectue de façon continue est confirmée par les obervations de Gwathmey et ses collaborateurs [15] sur la nature discontinue des films interférentiels d'oxyde examinés sur le cuivre à très forts grossissements. L'abaissement de la température sous pression constante aussi bien que l'élévation de pression à température constante, permettent donc de passer progressivement du processus de germination classique au processus de formation d'un film quasi continu.

Pour expliquer la croissance des germes à la lumière des résultats expérimentaux, un mécanisme a été proposé par Bénard [16] essentiellement basé sur la diffusion superficielle dans un film d'oxyde primaire recouvrant toute la surface. Le développement bidimensionnel de germes d'oxyde à la surface du cuivre devient alors comparable à la croissance d'un ensemble de cristaux dans un milieu homogène sursaturé (fig. 7). L'épaisseur du film microcristallin a été considérablement exagérée sur ce schéma par rapport à celle des germes.

Une telle conception permet d'expliquer l'influence sur le nombre de germes des différents facteurs (pression, température) et se trouve confirmée par les valeurs d'énergie

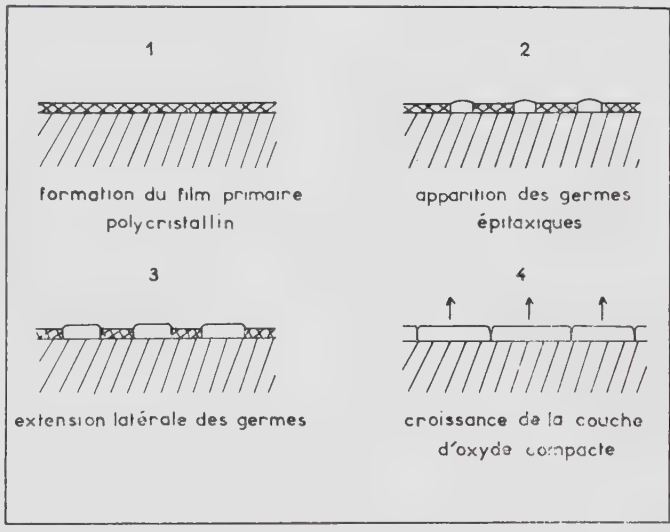
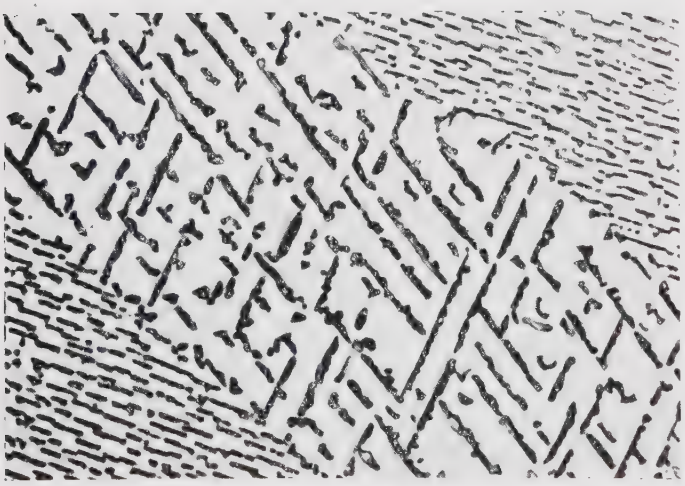


FIG. 7
Schéma du mécanisme de croissance des germes.

d'activation de diffusion de l'oxyde dans le film de base trouvées par Gronlund. Des éléments nouveaux ont été apportées récemment par Bouillon et ses collaborateurs grâce à l'utilisation simultanée de la diffraction et de la microscopie électroniques [17]. Ces auteurs ont montré en particulier que les germes monocristallins d'oxyde Cu_2O se développent d'une manière épitaxique sur le métal aux dépens du film de base microcristallin.

a) 1 000 °C × 600



b) 850 °C × 900

FIG. 8

Germes de sulfures formés sur le cuivre.

Signalons enfin que les travaux de Bardolle sur le fer, de Menzel sur le cuivre et l'argent, de Gronlund sur le cuivre ont révélé l'influence marquée de l'orientation cristalline sur le nombre et la morphologie des germes.

2.2. — GERMINATION PAR SULFURATION

Bénéficiant de l'expérience acquise lors de l'oxydation du cuivre, nous avons réalisé des conditions très proches de celles qui définissent l'équilibre de dissociation du sulfure cuivreux. Un certain nombre d'essais effectués entre 500 et 1 000 °C nous ayant révélé sans ambiguïté l'existence du phénomène recherché (fig. 8) et le domaine de température le plus favorable, il était dès lors possible d'entreprendre une étude systématique.

2.3. — INFLUENCE DES DIFFÉRENTS FACTEURS SUR L'ÉVOLUTION CINÉTIQUE

2.3.1. - Vitesse de circulation

Avant d'adopter de façon définitive une vitesse donnée de circulation des gaz, il s'est avéré indispensable de connaître l'influence de cette vitesse sur l'évolution du phénomène. Nous avons donc effectué une série d'expériences en faisant varier uniquement ce facteur. Les conditions adoptées étaient les suivantes :

Température : 850 °C.

Pression totale : 10 cm Hg.

Rapport $pH_2S/pH_2 = 1{,}8 \cdot 10^{-3}$.

Durée : 20 mn.

Les échantillons utilisés obtenus à partir d'un monocristal présentaient une même orientation cristalline.

Nous pouvions envisager deux éventualités:

1° Poids de soufre fixé constant à partir d'une certaine vitesse de circulation, la cinétique du processus étant régie par la vitesse propre de la réaction.

2° Poids de soufre fixé fonction croissante de la vitesse de circulation, la vitesse de la réaction étant supérieure à la vitesse d'apport du réactif gazeux.

Entre 400 cc/mn et 600 cc/mn c'est cette deuxième éventualité qui s'est révélée exacte. Nous avons, en effet, trouvé une variation linéaire du poids de soufre en fonction de la vitesse de circulation des gaz. Pour des vitesses inférieures à 200 cc/mn aucun sulfure n'est visible en fin d'expérience, la période d'incubation étant supérieure à 20 minutes. Il est de plus probable qu'à cette vitesse le brassage des gaz est insuffisant pour produire un mélange de composition homogène.

Pour des vitesses supérieures à 600 cc/mn la surface se trouve en fin d'expérience entièrement recouverte par les germes et il est

intéressant de noter que l'on n'observe aucun ralentissement dans l'accroissement de la vitesse de fixation du soufre en fonction de la vitesse d'apport, tout au moins pendant les premiers stades de croissance de la couche continue. Il est vraisemblable que si l'on poursuivait cette étude pour des couches de sulfure nettement plus épaisses, le phénomène obéirait finalement à la loi parabolique.

Ces premiers résultats nous ont incité à adopter de façon définitive une vitesse de 450 cc/mn. Une telle valeur est très voisine de celle utilisée par Richardon dans l'étude de l'équilibre Fe-FeS-H_2-H_2S. Cet auteur avait préalablement montré que, dans ces conditions, la ségrégation thermique des gaz et le refroidissement des échantillons sont en grande partie évités [6].

2.3.2. - Durée de l'expérience

Une étude en fonction du temps nous a confirmé que la cinétique est uniquement contrôlée par l'apport en réactif gazeux.

Nous l'avons réalisée dans les mêmes conditions de pression que précédemment, mais à une température inférieure : 830 °C, afin que la période d'incubation soit pratiquement négligeable par rapport à la durée de l'expérience. La figure 9 rend compte des résultats obtenus sur monocristaux de même orientation cristalline. Nous observons bien une variation pratiquement linéaire du poids de soufre en fonction de la durée de l'expérience. La valeur de la période d'incubation est donnée par l'intersection de la courbe avec la droite des abscisses (une minute).

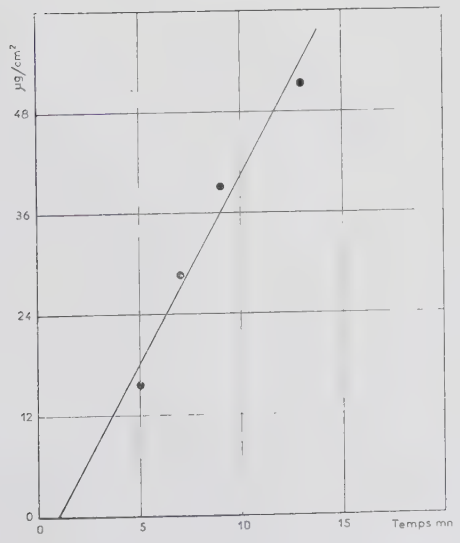


FIG. 9

Poids de soufre fixé chimiquement en fonction du temps.

2.3.3. - Rapport pH_2S/pH_2

Une étude similaire, avec pour variable le rapport pH_2S/pH_2 a été effectuée dans des conditions de pression totale et température identiques à celles de l'étude précédente et une durée expérimentale de 12 minutes. L'influence de la période d'incubation se fait sentir sur le début de la courbe qui devient linéaire dès que l'on atteint un rapport pH_2S/pH_2 égal à $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ (fig. 10).

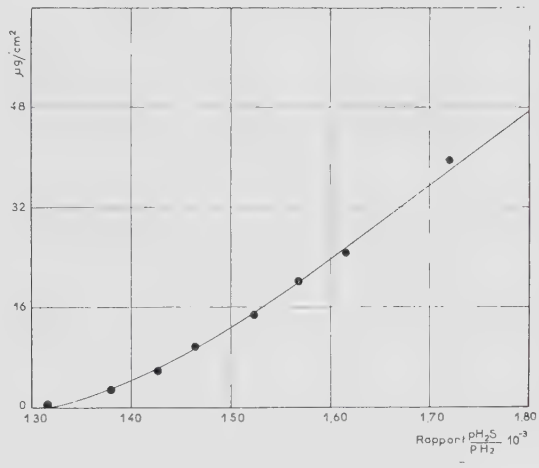


FIG. 10

Poids de soufre fixé chimiquement en fonction du rapport pH_2S/pH_2.

Notons qu'à la température de l'expérience le rapport pH_2S/pH_2 correspondant à l'équilibre est égal à $1{,}19 \cdot 10^{-3}$. D'autre part, la hauteur des germes calculée en évaluant les taux de recouvrement par microscopie optique reste constante pour des taux compris entre 15 % et 75 %, elle est égale à 2 900 Å ± 300 Å si l'on suppose que l'on a uniquement formation de Cu_2S. Dans cet intervalle la croissance est donc essentiellement latérale.

2.3.4. - Détermination du domaine de germination

Cette étude [18] a été effectuée sur des échantillons présentant plusieurs cristaux d'orientation différente obtenus par recristallisation. Le rapport pH_2S/pH_2 était égal à $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ et la température à 850 °C. Nous avons adopté comme variables, d'une part, la pression totale, d'autre part la durée de l'expérience.

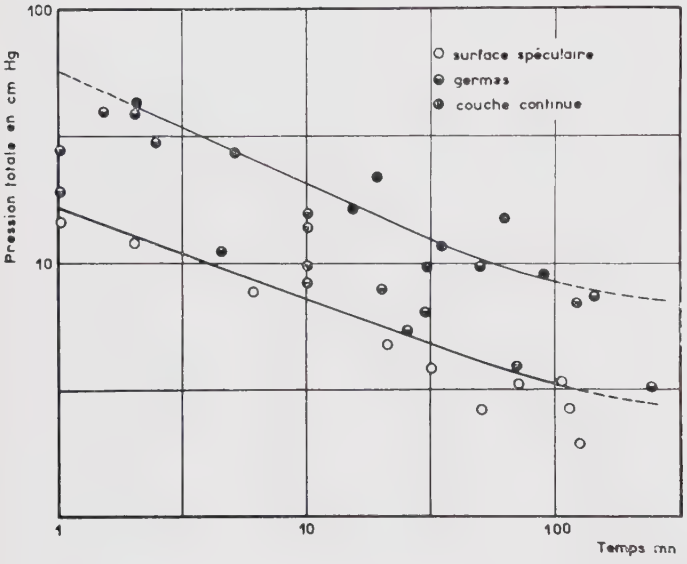


FIG. 11

Conditions de formation des germes de sulfure.

Le diagramme de la figure 11 résume l'ensemble des résultats obtenus et présente de grandes analogies avec celui établi par Gronlund par oxydation du même métal. On voit que sous une pression totale de 10 cm de mercure, ce n'est qu'au bout de 5 minutes que les germes apparaissent. Ils se développent par croissance latérale pendant 45 minutes, période à l'issue de laquelle la surface entière se trouve recouverte de sulfure : la réaction se poursuit ultérieurement par croissance en épaisseur de la couche continue.

Il y a lieu de faire quelques réserves au sujet des expériences de très courte durée (de l'ordre de la minute). En effet l'arrivée brutale des gaz sur l'échantillon de cuivre peut provoquer un refroidissement de la surface qu'il est difficile d'évaluer. Refroidissement surtout notable lorque la pression totable est élevée. Nous avons en particulier constaté dans ces conditions que l'aspect des germes est davantage caractéristique d'une formation à plus basse température (750 °C-800 °C). Aucune discontinuité ne se manifestant dans les courbes limitant le domaine de germination, nous n'avons pas cru nécessaire d'introduire un facteur de correction approprié.

Il paraît intéressant de comparer les domaines respectifs de germination en oxydation et en sulfuration, bien qu'ils correspondent à des températures différentes (500 °C et 850 °C). La pente de la droite limitant le domaine dans sa partie inférieure, permet d'obtenir des renseignements concernant la période d'incubation. Dans le cas de l'oxydation cette pente de 45° signifie que le même nombre de molécules d'oxygène frappent la surface pendant cette période. Dans le cas de la sulfuration, on trouve par contre une pente nettement plus faible. Le nombre de chocs pendant la période d'incubation est donc une fonction décroissante de la pression totale. Si l'on néglige en première approximation le fait qu'il peut se former à ce stade de la réaction une couche de sulfure invisible au microscope optique, comme nous le verrons plus loin (ch. III), on peut néanmoins rechercher l'origine d'une telle différence dans les comportements respectifs de l'oxygène et du soufre à l'égard de la solubilité et de la diffusion à l'intérieur du métal, aux températures envisagées.

Il est probable que la formation du composé n'est possible que lorsqu'au voisinage de la surface la teneur en soufre ou en oxygène du métal atteint une valeur limite fonction de la température (solubilité). Le temps nécessaire à la réalisation de cet état de saturation est une fonction complexe non seulement du nombre de chocs mais encore de la vitesse de diffusion. L'étude concernant la solubilité du soufre dans le métal montre que cette vitesse est loin d'être négligeable au voisinage de 850 °C. Ceci est confirmé par des essais effectués sur des échantillons déjà saturés en soufre. Les germes apparaissent dans ce cas, beaucoup plus tôt que lorsque le contenu initial du métal en soufre est pratiquement négligeable.

2.3.5. - Conclusions

Nous avons effectué à d'autres températures, un grand nombre d'expériences qui nous ont permis non seulement de confirmer les observations faites à 850 °C, mais encore de dégager les considérations générales suivantes sur le processus de germination par sulfuration du cuivre.

1° L'apparition des germes est toujours précédée d'une période d'incubation dont la durée est d'autant plus grande que la pression partielle d'hydrogène sulfuré et la pression totale sont plus basses.

2° Le nombre des germes reste constant en fonction du temps les autres variables étant fixées.

3° Le nombre des germes croît avec la pression d'hydrogène sulfuré et en particulier avec la pression totale pour un même rapport pH_2S/pH_2.

4° La morphologie et le nombre des germes sont fortement influencés par l'orientation cristalline du métal sur lequel ils ont pris naissance.

Toutes ces caractéristiques présentent de grandes analogies avec celles mises en évidence dans la réaction d'oxydation du cuivre et l'on peut penser que toute expérience permettant de préciser le mécanisme d'apparition ou de croissance des germes dans l'un des systèmes est susceptible d'apporter d'utiles renseignements concernant l'autre système. Ce sont des expériences de ce type que nous allons décrire dans les deux chapitres suivants.

Quant à la cinétique du processus, nous avons vu que dans le domaine de températures envisagé, elle est contrôlée par l'apport en réactif gazeux. Toute étude systématique dans un appareil de géométrie déterminée doit donc tenir compte, non seulement des facteurs classiques de la réaction mais encore des dimensions des échantillons et de leur teneur préalable en soufre. Dans ces conditions les valeurs de pressions indiquées n'ont qu'une signification très relative.

CHAPITRE III

Aspect morphologique et structural de la germination

3.1. — MICROSCOPIE OPTIQUE INFLUENCE DE L'ORIENTATION CRISTALLINE

Nous avons utilisé pour cette étude des sphères monocristallines de préférence à des échantillons plans. Ainsi, non seulement toutes les orientations cristallines se trouvent représentées, mais, de plus, la symétrie des figures formées par sulfuration permet de repérer rapidement les pôles principaux, sans faire appel à une méthode de rayons X. A partir de ceux-ci, une orientation quelconque peut être ensuite déterminée par des mesures d'angles. Une platine de Fedoroff adaptée à un microscope optique nous a permis d'effectuer ces mesures avec une précision de l'ordre de 1° à 2°.

La morphologie et le nombre des germes à une température et pour une orientation données, sont fortement influencés par la vitesse de la réaction. Seules restent inchangées certaines tendances générales. Nous avons tenté de les caractériser entre 800 °C et 850 °C en effectuant plusieurs expériences dans des conditions de pressions différentes. La figure 12 représente schématiquement l'évolution de la forme des germes en fonction de

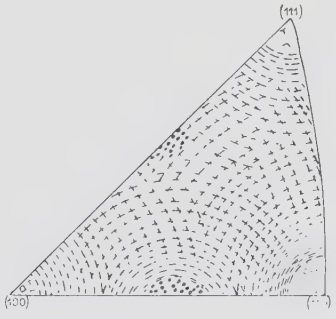
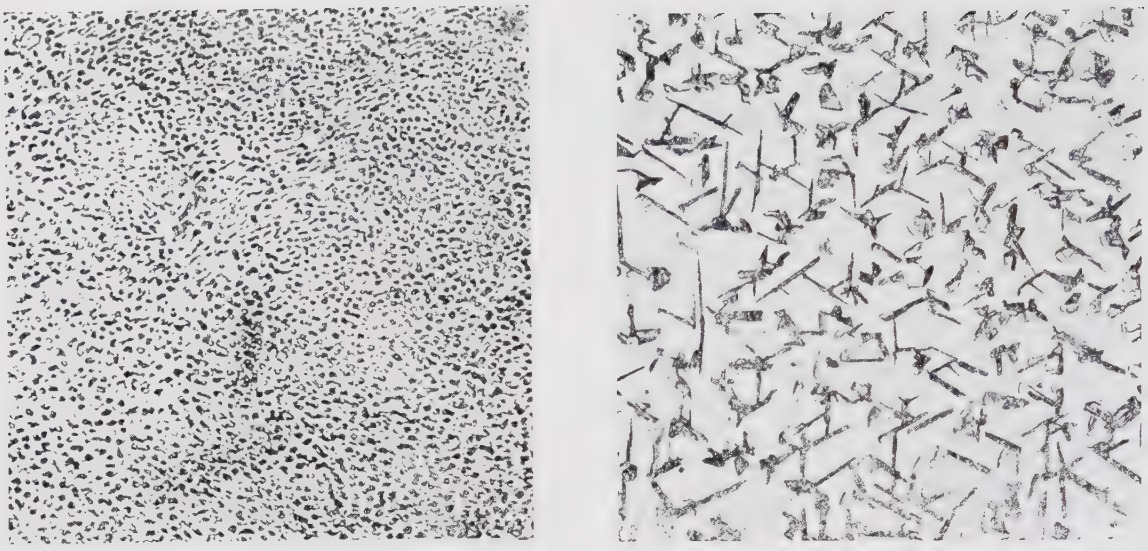


FIG. 12
Forme des germes en fonction de l'orientation cristalline.

l'orientation cristalline. On voit qu'ils se disposent de façon concentrique autour des trois pôles principaux (100), (111) et (110) et du pôle secondaire (210) [situé entre (100) et (110)]; autour de ce dernier la forme des cercles est légèrement affectée par la proxi-



(110) × 170 (111)

FIG. 13
Aspect des germes sur les pôles (110) et (111).

mité des pôles (100) et (110). Dès que l'on s'éloigne à plus de 10° ou 15° d'un pôle, l'influence d'un autre pôle se fait sentir et se manifeste par l'apparition d'une nouvelle direction de croissance privilégiée. Un exemple nous est donné sur la figure 8 *b* où l'on voit, suivant le cristal, une ou deux directions de croissance. Sur les pôles (111) et (100) les germes prennent la forme de bâtonnets faisant entre eux respectivement des angles de 60° et 90°. Par contre, sur les pôles (110) (210) et (311) [situé entre (111) et (100)], ils adoptent au contraire un contour circulaire. Nous avons représenté sur la figure 13 deux aspects caractéristiques des pôles (111) et (110).

Il est intéressant de remarquer que les germes se disposent de façon très différente lorsque la réaction a lieu par oxydation : on constate, alors, essentiellement l'influence très marquée du pôle (311).

De plus, lorsque l'on classe les pôles principaux par ordre de densité de germes croissante l'extrapolation à 850 °C de courbes établies par Gronlund [1] donne pour l'oxydation (100) < (110) < (111) alors que nous avons observé par sulfuration une densité du même ordre de grandeur sur les pôles (111) et (100), mais beaucoup plus élevée sur le pôle (110) (fig. 13). Il faut donc rechercher l'origine de telles différences non dans la structure du métal, mais plutôt dans les caractéristiques des réactions envisagées. A savoir entre autres : vitesses de diffusion respectives des partenaires de la réaction; relations d'épitaxie entre le composé formé et le métal sous-jacent.

3.2. — MICROSCOPIE ELECTRONIQUE ASPECT DE LA SURFACE

Après une sulfuration à 800 °C, pendant une minute environ (rapport $pH_2S/pH_2 = 1{,}8 \cdot 10^{-3}$) nous voyons apparaître (fig. 14) une modification importante du profil d'équilibre de la surface, variable d'un cristal à l'autre; ce phénomène a été étudié notamment par Moreau et Bénard [2] sur des alliages et des métaux traités à hautes températures dans des atmosphères contenant des traces d'oxygène.

Rappelons que ces auteurs attribuent à la couche d'oxygène adsorbé la propriété d'abaisser sélectivement l'énergie superficielle de certains plans cristallins, jusqu'à ce que leur édification soit possible. Nous avons rencontré ce phénomène au cours d'autres expériences effectuées entre 700 °C et 1 050 °C. Il est surtout observable lorsque la surface est peu recouverte par les germes ou pour des durées beaucoup plus longues, lorsque la composition du mélange hydrogène-hydrogène sulfuré est très légèrement réductrice à l'égard du métal et la température supérieure à 900 °C.

L'aspect des germes est très comparable à celui qui est visible sur la figure 8 *a*, il apparaît sur chacun d'eux un nombre limité de faces vraisemblablement d'indices simples. Dans certains cas, cependant, les germes adoptent des formes nettement plus arrondies, car les conditions de la réaction ne favorisent pas toujours l'apparition de différences notables dans les vitesses de croissance de certaines faces.

3.3. — DIFFRACTION ELECTRONIQUE ET MICROSCOPIE ELECTRONIQUE SUR FILMS DÉTACHÉS DU MÉTAL

3.3.1.. - La diffraction électronique sous incidence rasante nous a permis de faire les observations suivantes :

1° Les germes de sulfure sont en épitaxie sur le réseau du métal sous-jacent.

2° Il existe généralement entre les germes un film microcristallin.

Nous avons adopté comme exemple un plan situé à 2° du plan (111).

Les conditions expérimentales (700 °C 1 à 5 minutes $pH_2S/pH_2 = 1{,}8 \cdot 10^{-3}$) étaient choisies de façon à ce que la dimension des germes formés autorise l'étude en parallèle par diffraction et microscopie électroniques. Si l'on opère, en effet, à des températures supérieures, les germes atteignent très rapidement une épaisseur suffisante pour les rendre opaques aux électrons.

Les diagrammes obtenus par réflexion montrent un arrangement régulier de taches circulaires provenant d'une diffraction à travers les germes, et des anneaux continus dus au film de base situé entre les germes (fig. 16 *a*, *a'*). Les taches allongées parfois visibles proviennent du métal dont la surface est légèrement striée. L'examen au microscope électronique de la pellicule de sulfure détachée du métal permet de sélectionner les germes suffisamment minces pour être tranparents aux électrons. On voit sur la figure 15 l'un de ceux-ci sur lequel apparaissent des contours d'extinction dus vraisemblablement à des différences d'épaisseur ou à une légère courbure. La microdiffraction à travers ce germe donne un diagramme de monocristal (fig. 16 *b*).

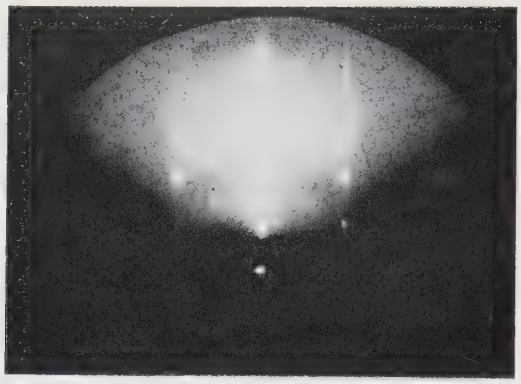
Par contre, il n'est pas toujours possible de conserver intact au cours du décollement le film très mince situé entre les germes qui n'apparaît pas dans le cas présent.

FIG. 14

Aspect de la surface et des germes après sulfuration à 800 °C : 1 mn - $pH_2S/pH_2 = 1{,}8 \cdot 10^{-3}$. × 4 000.
Répliques : Kodatrace-SiO. Ombrages or-manganine.

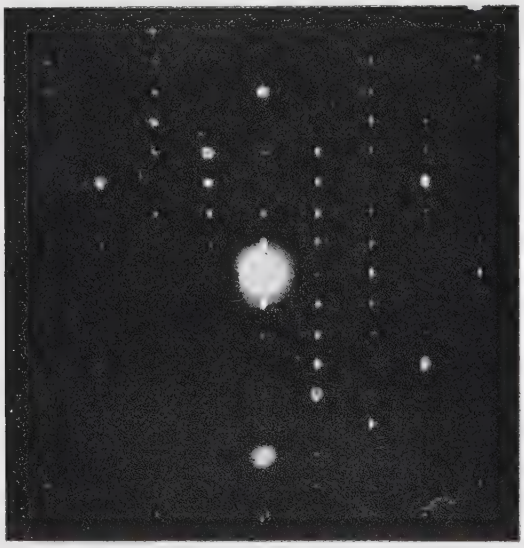
FIG. 15 × 30 000

Germe de sulfure détaché du métal.



a

a'



b

FIG. 16

Clichés de diffraction électronique (face 111)
a, *a'* : par réflexion, 50 kV.
b : par transmission, 75 kV.

3.3.2. - Relations d'épitaxie sur la face (111)

Le diagramme par transmission permet de calculer deux paramètres de la maille suivant deux axes perpendiculaires, on trouve les valeurs suivantes : $a = 11{,}88$ Å, $b = 6{,}78$ Å.

Le rapport de ces deux paramètres, égal à 1,750, est très voisin de $\sqrt{3}$, ce qui explique la symétrie pseudo-hexagonale se manifestant en particulier par un renforcement des taches pour la distance interréticulaire 1,98 Å. Sur d'autres clichés provenant de microdiffractions, effectuées dans des conditions analogues, nous avons retrouvé le même diagramme ou un diagramme sur lequel seules subsistaient les taches appartenant à cette symétrie.

Un tel résultat est confirmé par diffraction sous incidence rasante : par rotation de 60° de l'échantillon autour d'un axe qui lui est perpendiculaire, on retrouve en effet approximativement le même diagramme. D'autre part, les deux diagrammes représentés en figure 16 *a* et 16 *a'* se déduisent l'un de l'autre par une rotation de 90°. La périodicité suivant la perpendiculaire au plan d'incidence donne pour le premier 1,98 Å et pour le second 3,39 Å soit respectivement $a/6$ et $b/2$. Enfin, la périodicité suivant la trace du plan d'incidence correspond à une équidistance c des plans parallèles à la surface du cuivre égale à 3,34 Å.

Les paramètres du sulfure orthorhombique confirmés par une étude récente[19] sont d'après Burger[20] :

$$a' = 11{,}9 \text{ Å}$$
$$b' = 27{,}28 \text{ Å}$$
$$c' = 13{,}41 \text{ Å}$$

On a donc approximativement les relations suivantes :

$$a = a'$$
$$4\,b = b'$$
$$4\,c = c'$$

Les anneaux continus faiblement visibles passent par les taches des diagrammes de points du sulfure. On peut identifier en outre un anneau correspondant à la distance interréticulaire 2,74 Å (raie 440 sur sulfure orthorhombique).

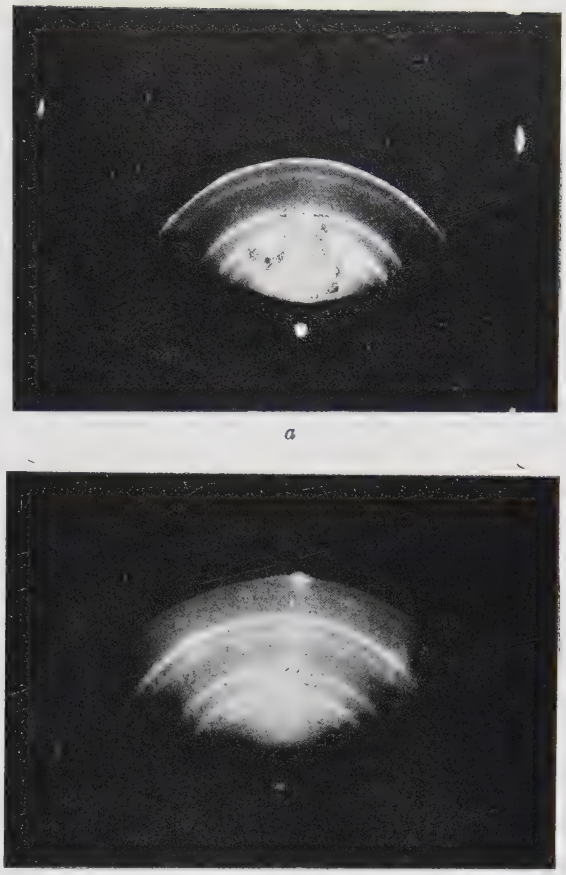
3.3.3. - Période d'incubation

Si l'on ralentit la réaction en agissant sur la pression d'hydrogène sulfuré, de façon à saisir le stade précédant l'apparition de germes visibles par microscopie optique, on constate la formation initiale d'un film polycristallin révélé par la diffraction sous incidence rasante. La figure 17 représente les diagrammes obtenus sur un plan situé à 2° ou 3° du plan (111). Les anneaux sont continus et très nets; si l'on poursuit la réaction, certains points apparaissent sur ces anneaux qui sont les premières manifestations de la formation des germes (fig. 17 *b*). Les distances inter-réticulaires calculées d'après ces diagrammes sont représentées dans le tableau ci-dessous. R est le rayon des anneaux évalué en mm; I l'intensité des raies (F = forte, *m* = moyenne, *f* = faible). La constante R (mm) . *d* . (Å) est égale à 21,4. Les distances théoriques et les indices ont été calculés par Jurle [19] d'après les valeurs obtenues par rayons X pour le sulfure orthorhombique de basse température, dont nous avons indiqué les paramètres plus haut.

TABLEAU I

R_{mm}	I	d_{obs}	*h k l*	$d_{theor.}$
4,75	*f*	4,50	2.4.0.	4,50
6,30	*f*	3,40	0.8.0.	3,43
7,75	*m*	2,76	4.4.0.	2,73
9,00	F	2,38	0.8.4. 3.4.4.	2,41
9,55	*f*	2,24	4.8.0.	2,24
10,20	*f*	2,10	4.4.4.	2,12
10,85	F	1,97	3.12.0.	1,97
14,20	*m*	1,51	6.12.0.	1,50
15,35	F	1,39	8.8.0.	1,37
17,80	*f*	1,20		
18,95	*m*	1,13	8.16.0.	1,13
20,75	*f*	1,03		
24,35	*f*	0,88		
26,70	*f*	0,80		

Nous n'avons pu expliquer l'absence de la raie forte $d = 1{,}88$ Å. Il arrive que, suivant la forme ou les dimensions des cristaux, l'absorption affecte certaines diffractions plus que d'autres [21], une explication différente peut être recherchée dans une modification de structure du sulfure, résultant par exemple d'un écart à la stoechiométrie. En particulier nous trouvons ici (fig. 17 *b*) une équidistance des plans parallèles à la surface égale à 4,52 Å au lieu de la valeur 3,34 Å trouvée précédemment, soit sensiblement *b*'/6. Des modifications analogues ont été récemment signalées par Trehan et Goswami [22] sur le produit formé par sulfuration à 300 °C de la face 110 du cuivre.



a

b

FIG. 17

Clichés de diffraction électronique par réflexion (face (111), 50 kV) (période d'incubation).

Les nombreuses structures observées pour Cu_2S ont certaines réflexions communes, en particulier pour l'équidistance $d = 1{,}97$ Å et doivent provenir de différences légères dans les arrangements atomiques, comme le suggèrent les rapports généralement simples qui existent entre les paramètres des différentes mailles.

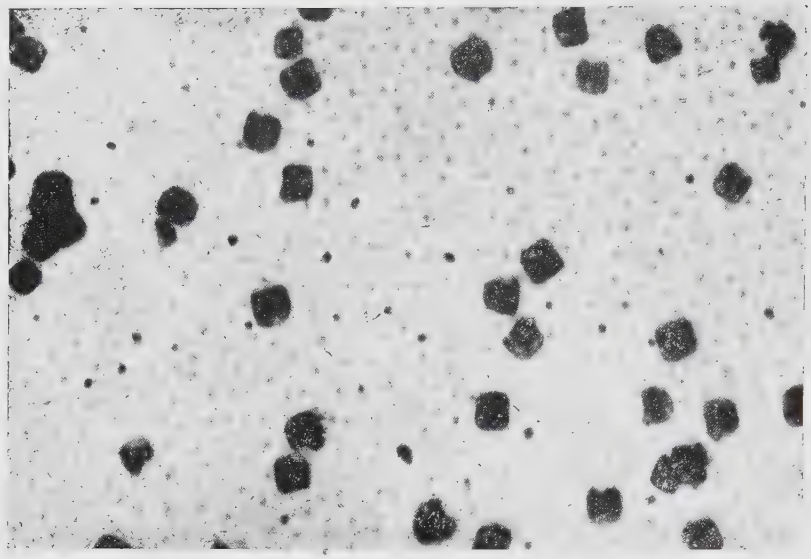
Nous avons examiné au microscope électronique plusieurs de ces films formés pendant la période d'incubation. Ils présentent un aspect discontinu tel que celui que nous voyons sur la figure 18 *a* [face (100)] et sur la figure 18 *b* [face (111)]. On distingue :

1) Un film de base continu.

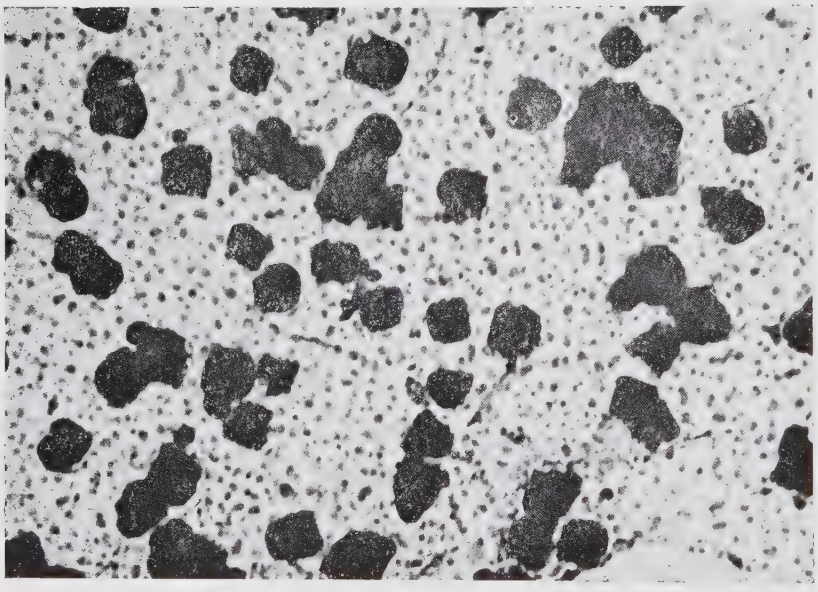
2) Des noyaux de sulfure de 50 à 200 Å de diamètre.

3) Des germes de sulfure ayant la forme de carrés de 1 000 à 1 500 Å de côté environ.

Le nombre de noyaux 2) par cm^2 est compris sur la face (111) entre $3 \cdot 10^{10}$ et $5 \cdot 10^{10}$ et entre $1 \cdot 10^{10}$ et $2 \cdot 10^{10}$ sur la face (100). Il est très supérieur au nombre de dislocations



a : face (100).



b : face (111).

FIG. 18 × 42 000
Couches de sulfure détachées du métal (formées pendant la période d'incubation).

généralement admis pour le cuivre ($10^8/cm^2$). Ce qui exclut une relation possible. Ceci est en accord avec les résultats obtenus sur un alliage fer-silicium par Walter et Dunn qui trouvent également un nombre de germes supérieur au nombre de dislocations [23].

On ne peut être aussi affirmatif en ce qui concerne les germes 3) dont le nombre par cm^2 et compris entre $1 . 10^9$ et $2 . 10^9$ sur chacune des faces étudiées.

Ces observations apportent la preuve que le film édifié pendant la période d'incubation n'a pas une structure essentiellement différente de celle des films minces interférentiels formés à basses températures. Elles sont en effet très comparables à celles qui ont été faites par Gwathmey et ses collaborateurs sur monocristaux de cuivre oxydés à 150 °C [15].

Notons que dans les conditions expérimentales utilisées (vide en fin d'expérience) il est exclu qu'un tel film puisse se former au cours du refroidissement.

3.3.4. - Evolution du phénomène

Sur certains échantillons nous avons remarqué la coexistence de plusieurs plages, correspondant à des stades plus ou moins avancés de la réaction. Ces observations permettent de faire quelques hypothèses sur l'évolution du phénomène. Il semble qu'il y ait tout d'abord formation des éléments constitutifs 1) et 2) du film discontinu, puis la croissance de certains noyaux de sulfure se poursuit pour former des germes du type 3).

Nous n'avons pas étudié de façon systématique la transition entre la période d'incubation et l'apparition de germes de sulfure visibles au microscope optique. On peut cependant penser que le mécanisme de formation de ces derniers n'est pas essentiellement différent, à une échelle cependant nettement supérieure et avec éventuellement coalescence de plusieurs germes carrés comme ceci est visible sur la figure 18 *b*. De cette manière, le film de base situé entre les germes ne serait qu'un vestige de celui qui s'édifie pendant les premiers instants de la réaction. On saisit l'importance d'un examen minutieux du film intergerminal pour la compréhension du mécanisme de nucléation et de croissance des germes. Malheureusement lorsque ceux-ci atteignent une certaine dimension, il devient très difficile de détacher la couche de sulfure en la conservant intacte et le fait que, dans certains cas, on n'observe aucun film entre les germes après décollement, n'est pas la preuve de son inexistence mais résulte le plus souvent de sa très grande fragilité.

3.3.5. - Conclusions

Les résultats de l'étude par diffraction et microscopie électroniques confirment les observations faites antérieurement en oxydation par Gronlund [1] et par Bouillon et ses collaborateurs [17], notamment en ce qui concerne l'édification pendant la période d'incubation d'un film désorienté, la cristallinité des germes et la présence entre eux d'un film polycristallin. Ils montrent de plus l'existence pendant la période d'incubation de plusieurs étapes successives dans le processus de germination, qui échappent à l'examen par microscopie optique.

CHAPITRE IV

Interaction entre le phénomène de germination et les défauts du métal

4.1.

La recherche d'une éventuelle relation entre les germes d'oxyde et les défauts de structure a fait l'objet de plusieurs travaux dont l'importance est liée au mécanisme propre de la nucléation, c'est-à-dire à l'amorçage de la réaction en certains points particuliers de la surface; une étude théorique de cette question a été effectuée par Cabrera [24]. Jusqu'à présent les tentatives effectuées dans ce sens par oxydation n'ont pas abouti sur du cuivre de haute pureté à des résultats concluants [25]. Nous avons donc entrepris les expériences décrites ci-dessous en opérant, non plus par oxydation, mais par sulfuration, sur un métal de pureté identique, dont la structure était perturbée en surface par un traitement préalable.

4.2. — MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

4.2.1. - Préparation de la surface

Les échantillons, sous forme de sphères monocristallines, subissaient un polissage à sec sur papier abrasif, de nature à produire un écrouissage superficiel important. Les expériences de Bénard, Lacombe et Chaudron effectuées par rayons X, ont montré les modifications de la structure qu'un tel traitement est susceptible de provoquer sur un cristal unique [26]. On voit sur une représentation schématique (fig. 19) que trois zones apparaissent :

a) Une zone polycristalline désorientée.

b) Une zone polycristalline orientée formée

de cristallites ayant certains axes cristallographiques parallèles.

c) Une zone de transition entre la zone polycristalline orientée et le cristal sous-jacent.

Il serait illusoire de vouloir préciser toutes les caractéristiques du polissage mécanique, puisque certains facteurs sont très difficiles à évaluer, à savoir : la pression exercée lors de l'abrasion, ainsi que l'échauffement superficiel du métal. Il est par conséquent plus logique de donner approximativement les dimensions des zones perturbées. Nous avons établi en conséquence le schéma de la figure 19 en

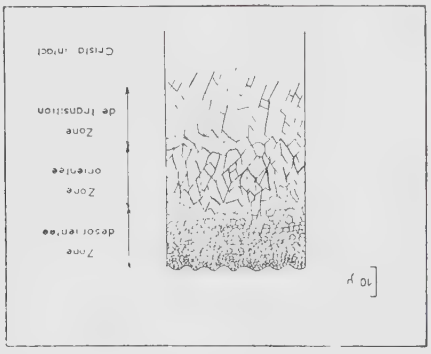


FIG. 19
Influence d'un écrouissage superficiel sur la structure d'un monocristal de cuivre.

transposant au cuivre les résultats obtenus sur le fer et l'aluminium. Notons que l'utilisation d'un papier poté 0000, dernier stade de ce polissage avait pour but de réduire les dimensions des aspérités, en ne modifiant que de façon très superficielle l'écrouissage dû aux papiers de grosseur de grains supérieure. La sphère était animée d'un mouvement de rotation qui permettait de soumettre à un traitement identique, chaque point de la surface.

Le polissage électrolytique final en enlevant vingt à trente microns laissait la surface spéculaire et supprimait totalement la zone désorientée, ainsi qu'une partie de la zone polycristalline orientée.

4.2.2. - Traitements thermiques

Après un séjour de deux heures sous hydrogène à 850 °C la surface ainsi préparée était soumise à la sulfuration dans des conditions de pressions qui permettent l'apparition du phénomène de germination. La durée de l'expérience n'excédait en aucun cas cinq minutes, ce qui rend improbable une modification importante de la structure du métal pendant la réaction de sulfuration elle-même.

4.3. — CARACTÉRISTIQUES DU PHÉNOMÈNE DE POLYGONISATION

4.3.1. - Sphères monocristallines

Nous avons constaté que les germes de sulfure formés au cours de cette réaction se disposaient suivant un réseau en relation avec la symétrie cubique du cristal, ainsi qu'on peut le voir sur trois microphotographies correspondant aux trois orientations suivantes : figure 20 (*a*, *b*, *c*) [27] :

a) Orientation à 5° de (111) ;

b) Orientation intermédiaire entre (111) et (110) ;

c) Orientation à 10° de (100).

Les aspects ainsi observés offrent toutes les caractéristiques d'un réseau de polygonisation résultant d'un rassemblement des dislocations pendant le traitement à haute température.

On doit tout d'abord faire une première remarque concernant les directions cristallographiques suivant lesquelles s'organisent ces parois de dislocations : elles ne présentent aucune relation apparente avec la direction d'abrasion, ainsi qu'en témoigne la figure 21, où l'on distingue encore les traces provenant du polissage mécanique. Un tel résultat peut s'expliquer si l'on tient compte d'une particularité importante du mode de perturbation imposé au métal par le traitement mécanique, comme l'ont signalé les auteurs précédemment cités : dans la zone où les cristallites ont une direction commune, celle-ci est imposée non par la direction de l'abrasion mais par la symétrie du cristal initial.

Nous avons retrouvé les mêmes motifs du réseau de polygonisation sur des pôles équivalents provenant d'une même sphère ou de sphères différentes traitées dans les mêmes conditions. La figure 22 montre un aspect du réseau au voisinage du pôle (111). En passant d'une orientation cristalline à une autre, les dimensions et la forme des mailles évoluent de la façon suivante : elles sont rectangulaires au voisinage de (211) situé entre (111) et (100) et de (221) situé entre (111) et (110), polygonales à 5 ou 6 côtés à proximité des pôles (111) et (100). Par contre, lorsque l'on se rapproche de (110) le réseau devient de moins en moins net et l'on n'observe plus sur ce pôle qu'une seule direction pour les parois de polygonisation (fig. 23).

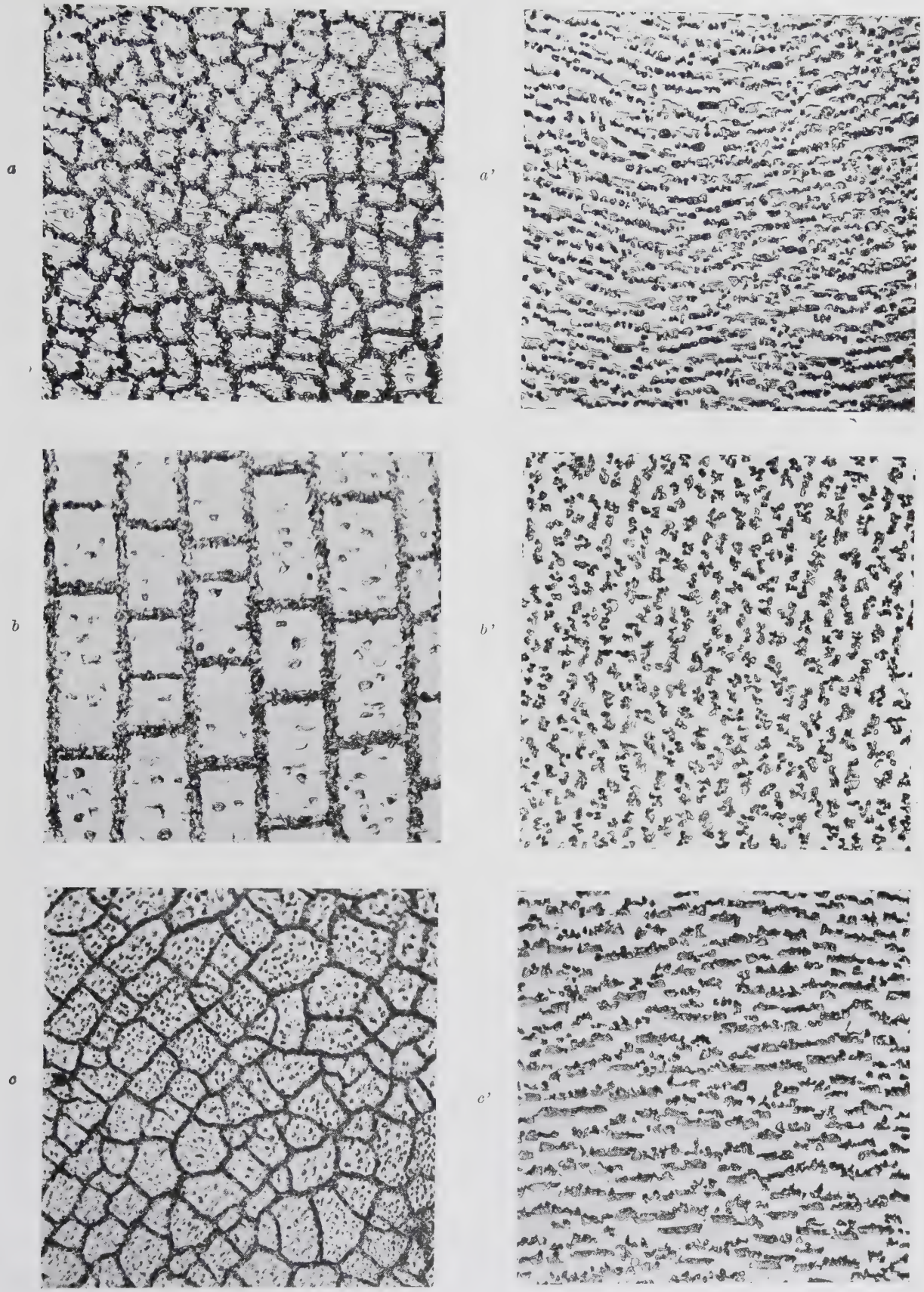


FIG. 20 × 350

Aspects comparatifs de la germination sur sphère polygonisée (*a*, *b*, *c*) et sur sphère non polygonisée. (*a'*, *b'*, *c'*).

Nous n'avons pas étudié la façon dont évoluent les dimensions des mailles du réseau suivant le degré d'écrouissage. La superficie pour une maille rectangulaire voisine de (211) se situe en moyenne autour de $1 . 10^{-5}$ cm². Cependant nous avons constaté dans certains cas une valeur nettement supérieure (fig. 21).

4.3.2. · Polycristal

Nous avons cherché à réaliser le même phénomène, sur des échantillons polycristallins provenant d'une plaque laminée, en leur faisant subir un traitement de surface identique. Il s'est avéré beaucoup plus difficile de l'ob-

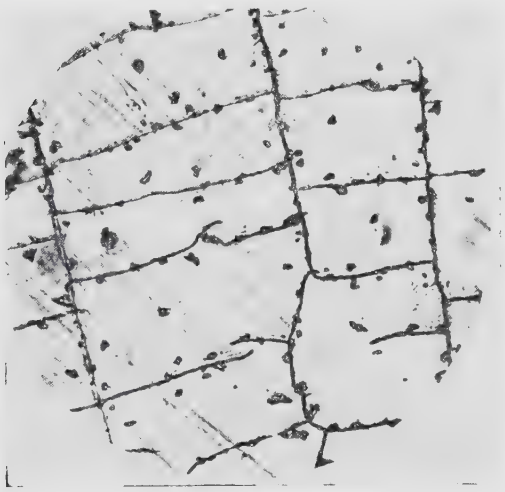


FIG. 21 × 150
Réseau de polygonisation et stries dues au polissage mécanique.

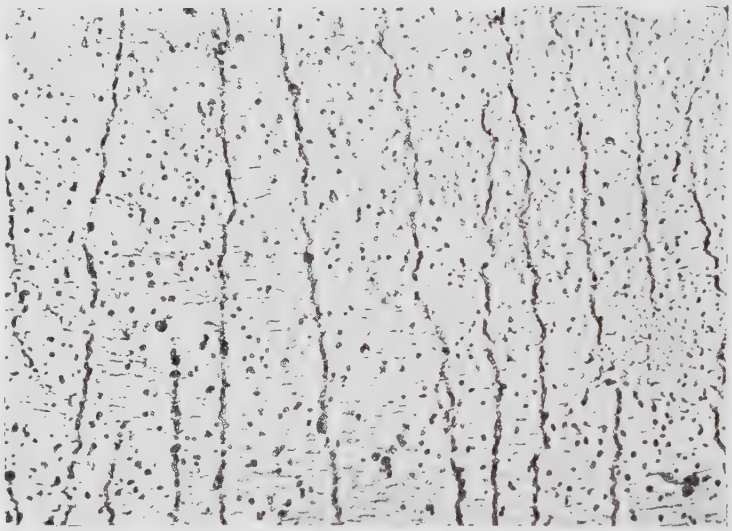


FIG. 23 × 350
Pôle (110) après sulfuration sur sphère polygonisée.

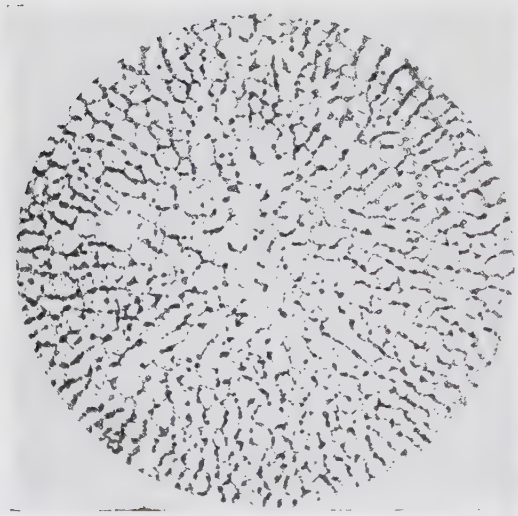


FIG. 22 × 100
Pôle (111) après sulfuration sur sphère polygonisée.

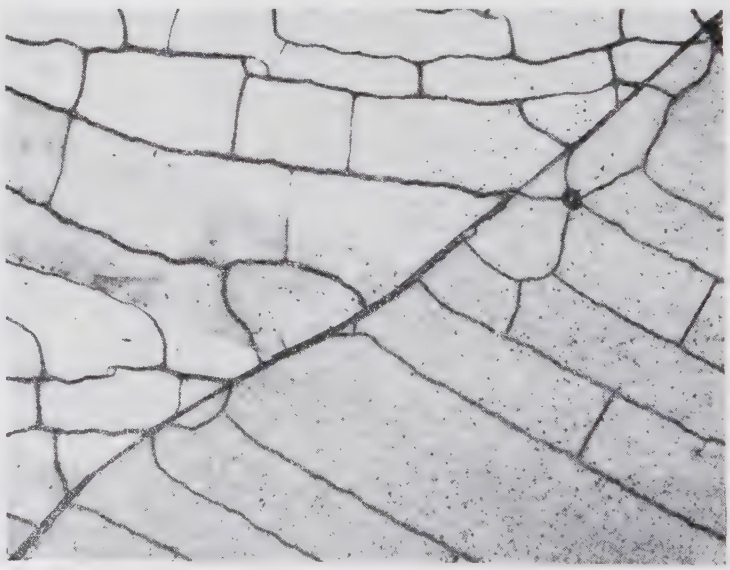


FIG. 24 × 500
Sulfuration à basse température (250 °C) sur deux cristaux de cuivre OFHC polygonisé.

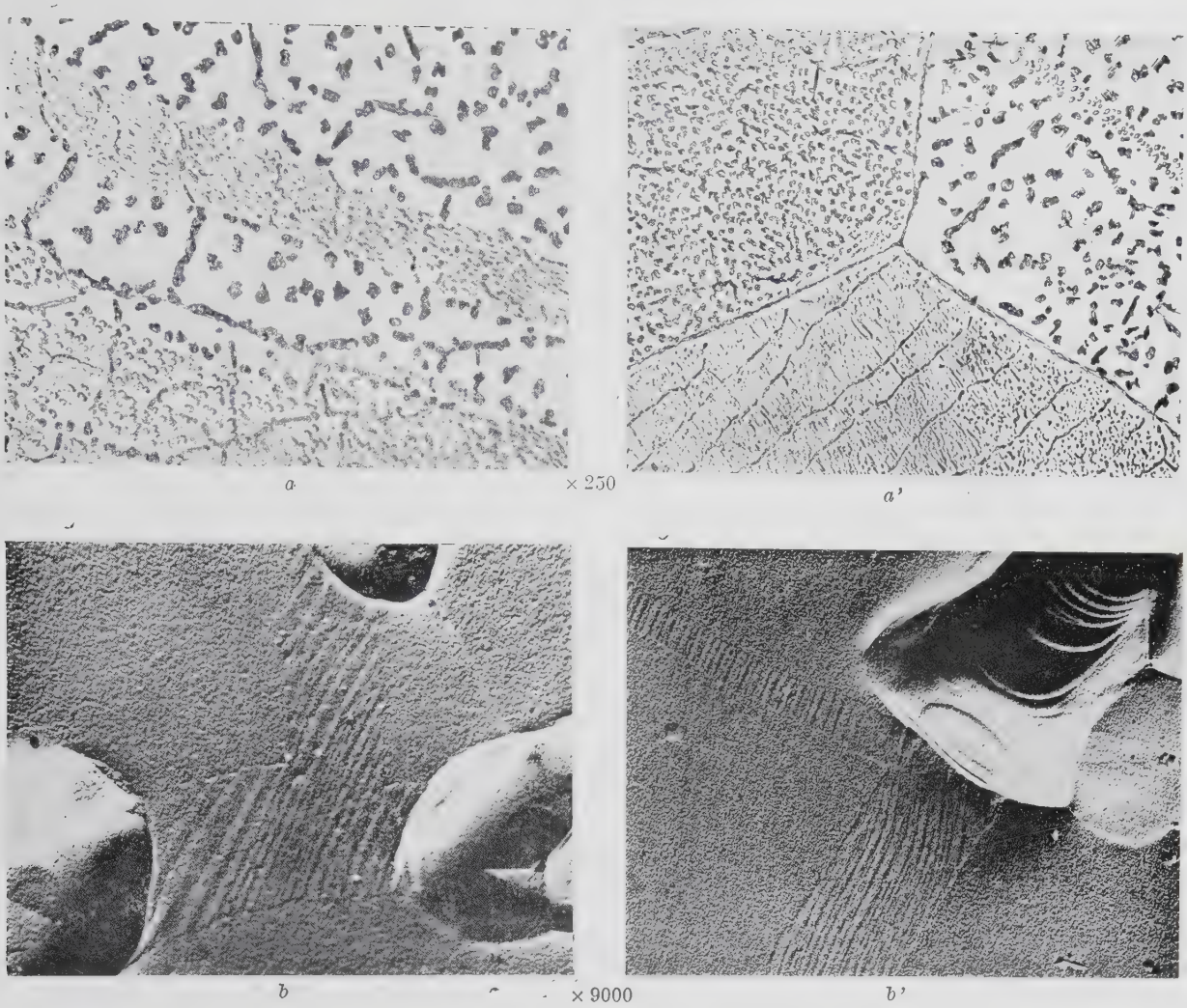


FIG. 25

Germes de sulfure sur cuivre polycristallin polygonisé
(*b*, *b'*) Répliques : collodion, carbone ; ombrage : or-manganine.

tenir car les dimensions de la région correspondant à l'écrouissage nécessaire à l'apparition de la polygonisation sont beaucoup plus réduites que pour un monocristal.

Au cours d'une expérience effectuée à basse température sur un échantillon de cuivre OFHC nous avions déjà remarqué une sulfuration préférentielle sur des joints de polygonisation se traduisant par des différences dans les teintes d'interférence (fig. 24). Mais nous n'avions pu reproduire ce phénomène de façon systématique.

La figure 25 *a*, *a'*, montre le résultat obtenu sur du cuivre H P par sulfuration ménagée à haute température. Les germes de sulfure s'alignent sur les joints et les sous-joints le plus souvent au contact les uns des autres. Par microscopie électronique (fig. 25 *b*, *b'*), nous avons constaté que les germes distincts situés à l'intérieur des sous-grains se trouvent sur un réseau constitué de zones striées limitées par des droites parallèles. La figure 25 *b* montre en particulier trois de ces germes reliés par deux branches perpendiculaires de ce réseau. La direction des stries est identique sur un même cristal, et semble liée par conséquent à l'orientation du métal sous-jacent. Il est difficile de dire si la striation intervient avant ou après la formation des germes, on peut cependant supposer qu'elle est favorisée par des concentrations locales en soufre plus élevées, liées à la présence sur les zones d'un plus grand nombre de défauts.

4.4. — NUCLÉATION ET DÉFAUTS

Nous avons vu au cours des deux chapitres précédents que le phénomène de germination se présente de façon très différente lorsque la zone superficielle écrouie a été totalement éliminée par polissage électrolytique. Ceci est visible sur les microphotographies 20 *a'*, 20 *b'*, 20 *c'*, correspondant respectivement aux mêmes orientations que celles des figures 20 *a*, 20 *b*, 20 *c*, après un traitement de sulfuration identique. L'influence qu'exercent les pôles (111) et (100) sur la croissance des germes se manifeste sur les figures 20 *a'* et 20 *c'* de la manière décrite plus haut.

Rappelons que dans ce type de germination on observe suivant la nature de la réaction : oxydation ou sulfuration des différences appréciables, concernant notamment le nombre des germes et leur répartition en fonction de l'orientation cristalline du métal sous-jacent. Il semble donc que la localisation et le nombre des germes ne soient pas imposés exclusivement par la structure du métal.

Si, d'autre part, on se réfère aux observations faites au cours de la période d'incubation, on constate que sur une population initiale très élevée de germes, un petit nombre d'entre eux atteint des dimensions qui les rendent visibles par microscopie optique. Ce nombre est essentiellement variable suivant la pression et suivant la température, ce qui est en contradiction avec la présence d'un nombre déterminé de défauts, à moins de supposer une variation continue dans les réactivités qui leur sont associées.

Nous avons vu que les plus petits germes de sulfure décelables par microscopie électronique (éléments constitutifs 2, du film formé pendant la période d'incubation) ne peuvent être associés aux dislocations. Il n'est pas interdit de penser qu'ils sont néanmoins liés à l'existence d'imperfections cristallines de nature différente. Il serait nécessaire, pour en faire la preuve, de localiser ces dernières par un réactif autre que la germination par sulfuration; sur une surface identique, ayant subi les mêmes traitements préalables, il devrait apparaître le même nombre de figures d'attaques avec une distribution analogue.

Par contre, on ne peut mettre en doute une affinité plus grande du soufre pour les points du métal comportant des défauts de structure lorsque la réaction s'amorce de façon préférentielle suivant un réseau de polygonisation. On sait, en effet, qu'un tel réseau résulte d'une organisation des dislocations du métal.

Quel rôle attribuer dans ce cas aux impuretés résiduelles ? Le fait qu'une très faible teneur du métal en impuretés suffit à bloquer la plupart des dislocations, conduit à admettre que les deux types de défauts : chimiques et structuraux, sont associés, ce qui ne permet pas pour l'instant de distinguer les contributions respectives de chacun d'eux à l'amorçage de la réaction.

Notons cependant que par oxydation, Young a montré sur un métal de pureté analogue que le processus de germination ne semble pas influencé par les imperfections du métal [25]. Une telle différence de comportement semble trouver son origine soit dans la nature même du défaut, soit dans les caractéristiques de la réaction gaz-métal aux températures et pressions respectives envisagées. Dans cette deuxième éventualité, la réaction de sulfuration réalisée dans des conditions particulières se révèle un réactif extrêmement sensible pour déceler la présence des défauts. Jusqu'à présent, en effet, le phénomène de polygonisation n'a pu être révélé sur du cuivre très pur que par une méthode très fine de rayons X *.

CHAPITRE V

Etude de la solubilité du soufre dans le cuivre aux températures élevées

5.1. — MÉTHODE DE MESURE UTILISÉE

5.1.1.

Il n'existe dans la littérature que très peu de renseignements concernant la solubilité du soufre dans le cuivre. A notre connaissance le seul travail systématique a été effectué entre 600 °C et 800 °C par Smart et Smith par des mesures de conductibilité électrique [29]. Mis à part l'intérêt présenté par l'acquisition de nouveaux résultats dans ce domaine, les expériences décrites ici se sont révélées indispensables pour effectuer parallèlement une

* Depuis la remise du manuscrit, une étude de la polygonisation sur cuivre (99 999), par F. Bourrelier et J. Montuelle (*C. R. Acad. Sc., Paris 250* (1960), 4355), a confirmé le rôle important joué par le soufre pour la mise en évidence de ce phénomène.

étude de la chimisorption du soufre sur le cuivre. On mesure en effet au moyen de la méthode utilisée, le rayonnement émis non seulement par le soufre fixé en surface mais par celui qui a pénétré à l'intérieur du réseau. Pour en déduire les valeurs relatives à l'adsorption, une correction doit donc être appliquée, comme nous le verrons plus loin (fig. 32), aux activités globales mesurées.

5.1.2. - Principe de la méthode

Si nous recherchons la concentration du soufre dissous dans le réseau, il est nécessaire d'enlever par polissage le soufre fixé en surface. Une relation simple, qui tient compte de l'absorption par le métal du rayonnement β émis, permet de déduire de l'activité alors mesurée, la concentration en métalloïde supposé réparti de façon homogène.

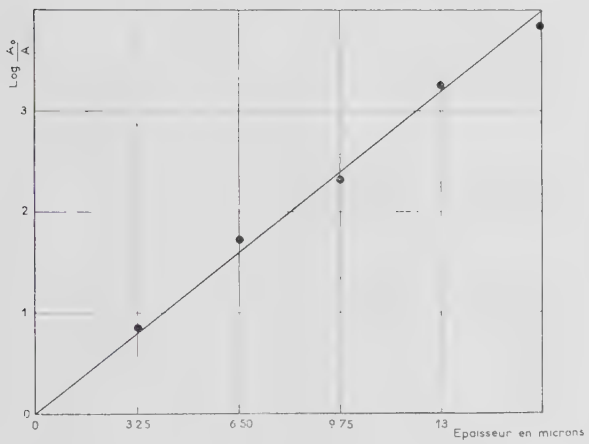


FIG. 26

Courbe d'absorption par le cuivre des rayonnements β du soufre.

Nous avons tracé expérimentalement la loi d'absorption en utilisant comme source un échantillon de cuivre sulfuré avec du soufre radioactif de même origine et en effectuant des mesures d'activité après avoir intercalé des épaisseurs successives de cuivre (fig. 26), elle est de la forme :

$A = Ao\ e^{-0,24\ x}$.

Ao : activité mesurée en surface.

A : activité d'une certaine quantité de soufre située à la distance x, exprimée en micron, de la surface.

En intégrant depuis $x = 0$ jusqu'à $x = \infty$, on établit la relation qui donne l'activité par micron en fonction de l'activité mesurée en surface.

$$A = Ao/0,24.$$

Connaissant l'ouverture utile du compteur, on obtient finalement la quantité de soufre dissous par unité de volume. Nous n'avons pas été limité par la sensibilité de la méthode. En effet avec le soufre dont nous disposions, une teneur d'une partie par million nous a toujours donné un comptage supérieur à 40 impulsions par minute.

(Mouvement propre du dispositif : 10-15 impulsions par minute.)

5.1.3. - Technique expérimentale

Nous avons employé simultanément des échantillons de cuivre de haute pureté (99,999 %) dont la teneur initiale en soufre est inférieure à 1 ppm et des échantillons de cuivre OFHC, dont la teneur en soufre a été ramenée à une valeur inférieure à 2 ppm par un traitement préalable de fusion et recuit sous vide. Les échantillons sous forme de plaquettes monocristallines de 1 cm^2/1 mm étaient recouverts à 500 °C dans l'appareil décrit plus haut d'une couche de Cu_2S dont l'épaisseur était suffisante pour saturer la masse du métal. La diffusion du soufre à l'intérieur du réseau métallique s'effectuait en ampoules de silice scellées sous vide et portées à la température voulue pendant des durées variant de 48 heures à 3 semaines suivant la température. Le sulfure restant en surface était ensuite enlevé et l'échantillon après polissage électrolytique placé dans le dispositif de comptage. Afin d'être certain que l'état de saturation était bien atteint, on répétait sur certains échantillons et dans les mêmes conditions les opérations précédentes, pour vérifier qu'on retrouvait bien la même activité. De plus, des mesures effectuées à différentes profondeurs permettaient de s'assurer que la répartition du soufre dans le réseau métallique était bien uniforme.

5.2. — SOLUBILITÉS LIMITES

5.2.1. - Résultats

La figure 27 résume l'ensemble des résultats obtenus entre 600 °C et 1 000 °C qui ont donné lieu à une publication récente [30]. Plusieurs essais effectués dans des conditions identiques permettent d'affirmer que l'erreur relative ne dépasse pas 10 %. Nos résultats sont en bon accord avec ceux préalablement obtenus par Smart et Smith [29] figurés sur la courbe en

pointillés, si l'on suppose, ce qui est probable, que la pureté du métal utilisé par ces auteurs est intermédiaire entre celles des deux cuivres employés ici. On remarque qu'à toute température la solubilité est plus élevée pour le cuivre le moins pur, Sifferlen [31] avait observé un phénomène analogue dans le cas de la solubilité de l'oxygène dans le fer. Le problème se pose de savoir dans quelle mesure la différence de concentration en soufre à saturation, qui existe entre les deux métaux uitilisés, peut s'expliquer par leur teneur inégale en impuretés ayant une affinité pour le soufre supérieure à celle du cuivre.

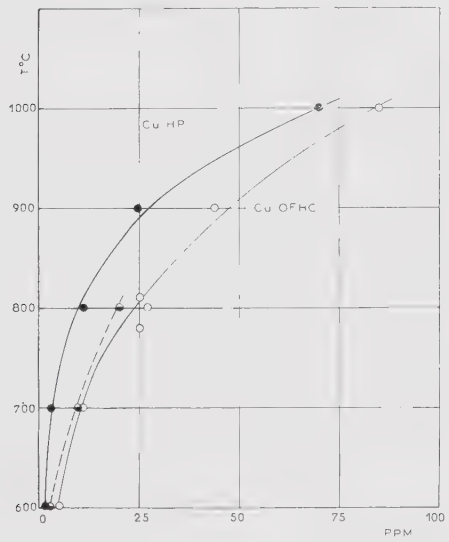


Fig. 27

Courbes de solubilités limites.

la présence de défauts introduits par les impuretés favorise l'augmentation de la concentration en soufre. Si l'on trace à partir de 700 °C les courbes donnant la variation du logarithme de la solubilité en fonction de l'inverse de la température absolue, on obtient deux droites qui se coupent à une température légèrement inférieure à celle du point de fusion du métal pur (1 083 °C), c'est-à-dire très près de la température de l'eutectique du

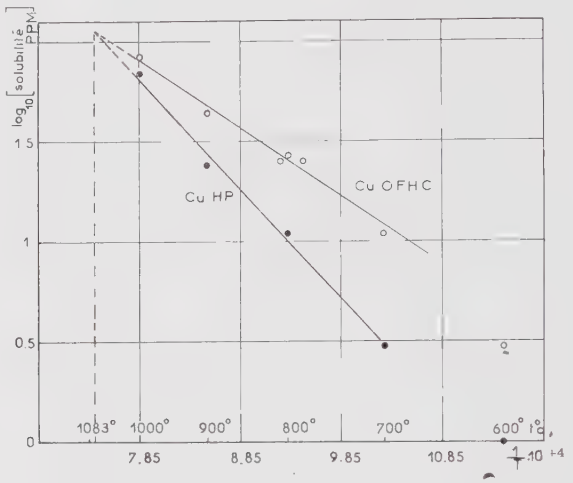


Fig. 28

Variation du logarithme de la solubilité en fonction de 1/T.

système cuivre-soufre (1 067 °C). On peut par conséquent en conclure que plus on se rapproche de cette température plus l'influence des défauts liés aux impuretés devient négligeable à l'égard de la solubilité. *

5.2.2. - Interprétation des résultats

Une analyse spectrographique semi-quantitative permet de répondre à cette question : en effet nous n'avons pas décelé par cette méthode la présence d'impuretés métalliques telles que magnésium, manganèse, aluminium, zinc. Seuls le calcium se trouve en très faible quantité (de l'ordre du ppm) et le fer dans une proportion légèrement plus élevée. La haute affinité pour le soufre ne peut donc rendre compte des écarts observés. Ceci est confirmé par le fait que la différence de solubilité entre les deux cuivres n'est pas constante, quand la température varie, ce qui serait en contradiction avec la sulfuration sélective éventuelle, d'un nombre déterminé d'atomes étrangers. Il faut alors admettre que

5.3. — VARIATION DE LA SOLUBILITÉ EN FONCTION DE LA PRESSION D'HYDROGÈNE SULFURÉ

Il était intéressant d'étudier la dissolution du soufre dans le cuivre pour des mélanges hydrogène-hydrogène sulfuré de composition telle que le sulfure soit instable. Par une série de mesures effectuées à 830 °C nous avons constaté pour chaque rapport pH_2S/pH_2

* La limite commune obtenue par extrapolation (130 ppm environ) peut être considérée comme la solubilité maximale du soufre dans le cuivre.

l'existence d'un équilibre réversible caractérisé par une concentration donnée de soufre dans le métal et cette concentration est sensiblement proportionnelle à la pression partielle d'hydrogène sulfuré dans le mélange utilisé. Lorsque cette pression devient égale à celle de formation du sulfure, nous retrouvons un résultat identique à celui obtenu par l'autre mode de saturation. Nous pouvons, dès lors, pour chaque température tracer une courbe analogue à celle établie expérimentalement à 830 °C. Il suffit d'utiliser les valeurs précédemment obtenues, en remarquant que chacune d'elles correspond à la pression d'équilibre de formation du sulfure à la température envisagée.

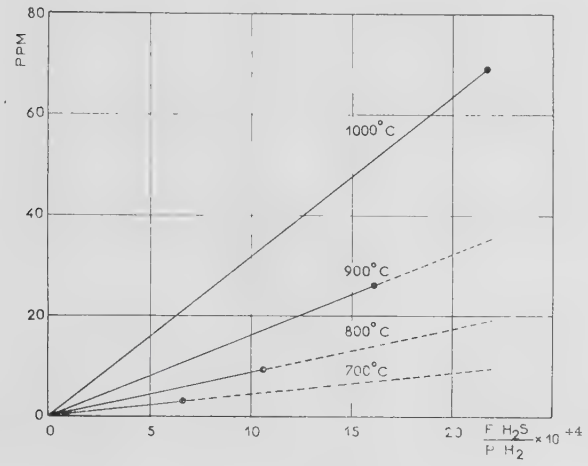


FIG. 29
Variation de la solubilité en fonction du rapport pH_2S/pH_2.

La figure 29 rend compte des résultats valables pour le cuivre de haute pureté à 700 °C, 800 °C, 900 °C et 1 000 °C. On peut représenter la réaction de dissolution par l'équation :

$$H_2\,(g) \;+\; (S) \;\rightleftharpoons\; H_2S\,(g)$$

où (S) représente le soufre dissous.

Si K_1 est la constante d'équilibre et S % la solubilité exprimée en poids % on a :

$$K_1 = pH_2S/pH_2 \,.\, \frac{1}{S\ \%}$$

à condition de supposer le coefficient d'activité de (S) égal à l'unité.

D'après les pentes des droites de la figure 29, on peut calculer la variation, entre 700 °C et 1 000 °C, de K_1 avec la température. Elle est représentée par :

$$\log_{10} K_1 = \frac{3\,570}{T} - 3{,}3 \qquad (1)$$

Pour le cuivre OFHC, on obtiendrait une équation analogue :

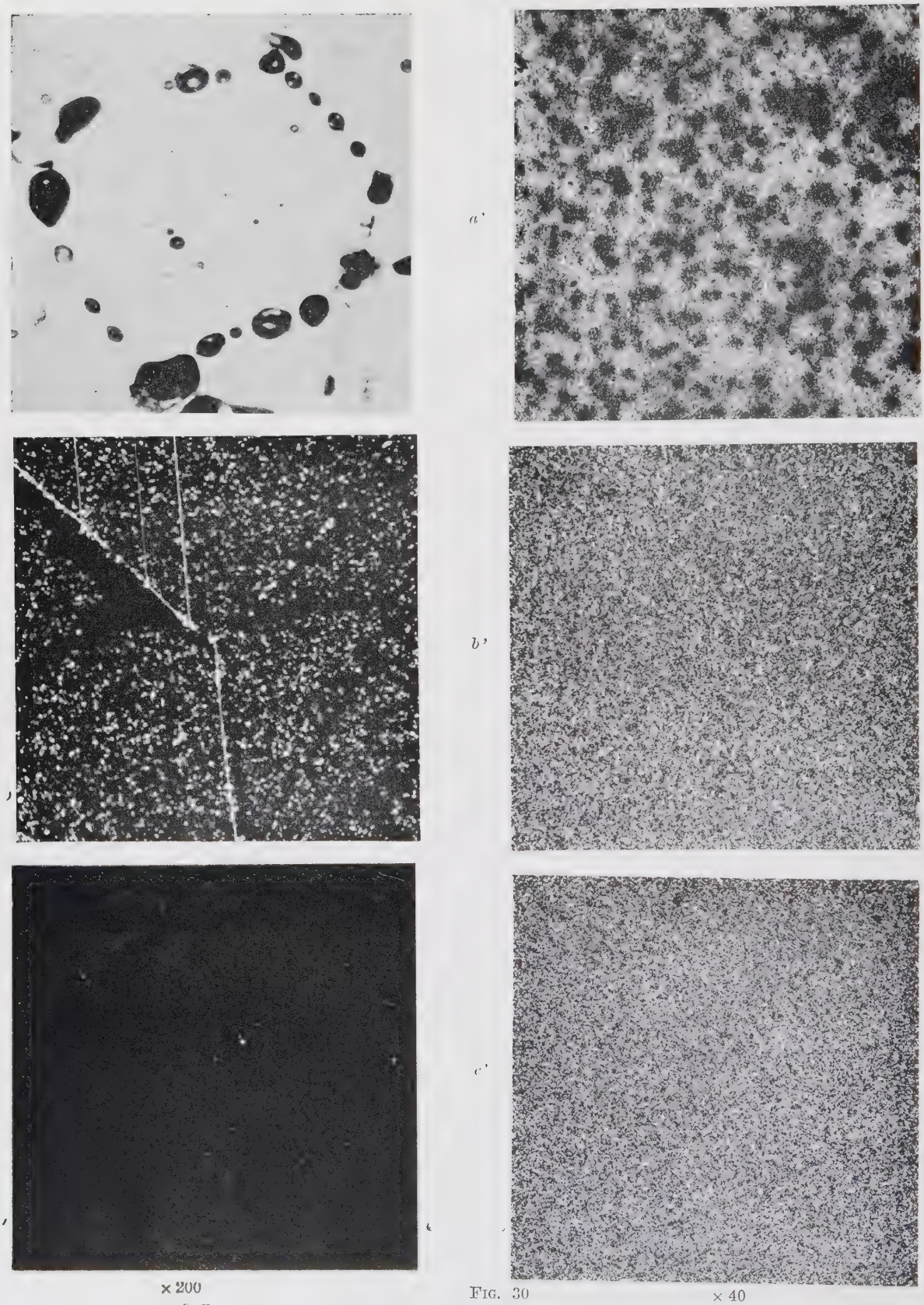
$$\log_{10} K_2 = \frac{1\,560}{T} - 1{,}60 \qquad (2)$$

5.4. — INFLUENCE DE L'ÉTAT STRUCTURAL DU MÉTAL SUR LA RÉPARTITION DU SOUFRE DANS LE RÉSEAU

5.4.1. - Conditions d'apparition d'une précipitation de sulfure

Nous avons effectué les premières expériences sur des échantillons de cuivre 99,999 n'ayant pas subi de recuit après laminage. Ils étaient soumis à une sulfuration à 500 °C pendant une demi-heure, puis au traitement de saturation en ampoule de silice scellée sous vide entre 600 °C et 1 000 °C, enfin brusquement refroidis par trempe. Nous avons constaté après enlèvement d'une couche superficielle de plusieurs dizaines de microns et polissage électrolytique, l'apparition de précipités de sulfure, principalement localisés sur les limites intercristallines. La dimension des globules était d'autant plus grande et leur nombre d'autant plus petit que la température était plus élevée et l'étude par autoradiographie confirmait les observations faites par micrographie (figures 30 *a*, *a'*).

Dans une autre expérience, nous avons utilisé un échantillon laminé. Après un recuit de deux heures à 1 000 °C sous hydrogène, nous l'avons porté pendant huit heures à cette température dans une atmosphère hydrogène-hydrogène sulfuré de composition légèrement inférieure à celle qui correspond à l'équilibre de dissociation du sulfure cuivreux, puis refroidi brusquement. Nous voyons (fig. 30 *b*) que le polissage électrolytique révèle la présence de précipités fins et nombreux non seulement le long des joints mais à l'intérieur des



a *a'* *b* *b'* *c* *c'*

× 200 × 40

FIG. 30

Influence de l'état structural sur la répartition du soufre dans le réseau.

a, *b*, *c*, aspects de la surface après polissage électrolytique (*b*, *c*, éclairage en fond noir) ; *a'*, *b'*, *c'*, autoradiographies correspondantes.

grains eux-mêmes. La diffraction électronique sous incidence rasante nous a permis d'identifier ce précipité comme étant du sulfure cuivreux. Par contre, sur un échantillon présentant des cristaux obtenus par fusion et refroidissement lent, un traitement identique ne fait apparaître aucune précipitation à l'intérieur du grain (fig. 30 *c*) et l'on ne décèle pas de sulfure par diffraction électronique. Enfin, la teneur en soufre est d'un tiers plus élevée sur le premier de ces deux échantillons, bien que les autoradiographies respectives montrent sensiblement la même répartition.

On voit donc que lorsque l'état de déformation du réseau augmente, on passe progressivement de la solution solide à la formation de précipités de sulfure cuivreux localisés sur des macrodéfauts. Cette évolution se matérialise par une teneur en soufre de plus en plus importante.

Nous pouvons relier ces résultats aux observations faites il y a une quinzaine d'années par Jacquet. Cet auteur a constaté, en effet, que le soufre contenu dans le cuivre peut se comporter de façon différente suivant l'état cristallin du métal. C'est ainsi que si l'on soumet un lingot contenant une certaine teneur en soufre à un recuit de plusieurs heures à 850 °C-900 °C suivi d'un refroidissement lent, il n'apparaît aucune inclusion de sulfure à l'intérieur des cristaux, ni sur leurs limites, alors que le même traitement effectué sur des feuilles laminées à partir de lingots identiques provoque la précipitation de sulfure. La déformation plastique favorise donc la diffusion des atomes de soufre dans le réseau nécessaire à la formation de particules de sulfure visibles au microscope optique [32].

La superposition dans nos expériences où il y a précipitation de plusieurs phénomènes : recristallisation, croissance des cristaux et pénétration du soufre ne semble pas modifier de façon essentielle le mécanisme de la précipitation bien que la teneur en métalloïde soit une variable supplémentaire.

5.4.2. - Ségrégation intergranulaire

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés dans ce chapitre à l'éventualité d'une concentration anormale de soufre aux limites de cristaux, dont la croissance pouvait être considérée comme stabilisée. Plusieurs chercheurs se sont intéressés à ce problème.

Au cours d'une étude sur la solubilité du soufre dans le fer α, Ainslie et Seybold ont montré qu'une ségrégation importante de ce métalloïde peut se localiser aux joints de grains et expliquer les valeurs plus élevées trouvées sur polycristaux. Leur interprétation est basée sur une adsorption de soufre par les dislocations rassemblées au voisinage des limites intercristallines [33].

Récemment Coulomb a constaté un phénomène analogue sur des échantillons qui au lieu d'être trempés étaient refroidis lentement. Il suppose la formation d'une ségrégation d'équilibre qui ne devient visible que par suite d'une globulisation se produisant au cours du refroidissement [34].

Dans toutes les expériences que nous avons effectuées sur des cristaux ayant subi un traitement de recuit prolongé à une température supérieure à 1 000 °C ou obtenus à partir de l'état fondu, nous n'avons pas observé de précipitation importante aux joints de grains et ceci quel que soit le mode de saturation entre 600 °C et 1 000 °C. Le polissage électrolytique révèle seulement l'existence d'un fin précipité discontinu le long des joints à peine visible par microscopie optique mais indécelable par autoradiographie (fig. 30 *c*). Il n'est pas impossible qu'un refroidissement lent favoriserait l'apparition d'une ségrégation plus nettement apparente aux joints. Quoi qu'il en soit cela n'affecterait en aucune manière les valeurs limites de solubilité trouvées sur polycristaux qui sont identiques, compte-tenu des erreurs expérimentales, à celles que nous obtenions sur monocristaux.

5.5. — INFLUENCE DU TRAITEMENT SOUS VIDE SUR LA DÉSULFURATION

Ce traitement effectué sous un vide de 10^{-4} mm de mercure ne devient réellement efficace qu'au-dessus de 800-850 °C. Un essai de quatre heures à 1 000 °C sur un échantillon de cuivre polycristallin de haute pureté d'une épaisseur de 0,65 mm est représenté en figure 31. On voit que le contenu initial en soufre de 13 ppm réparti uniformément dans la masse n'est plus que de 3 ppm en moyenne répartis suivant la courbe en trait plein, après l'expérience. Nous n'avons pas représenté la

discontinuité provenant de la couche d'adsorption fixée en surface.

Il est probable que ce traitement serait moins efficace si le soufre se trouvait sous une forme beaucoup plus stable à l'état de précipités de sulfure cuivreux. C'est ce qui se produit lorsque la teneur en soufre est supérieure à la limite de solubilité.

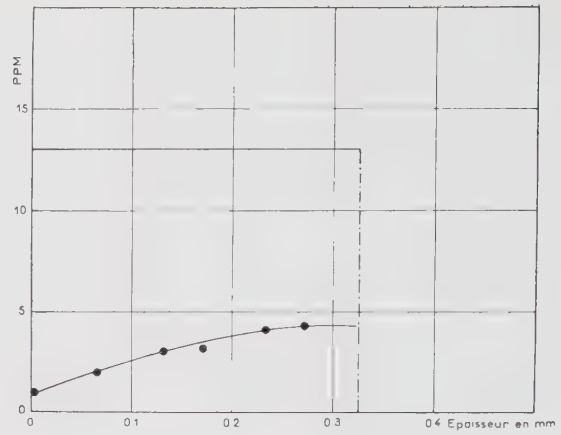


FIG. 31 →
Courbe de désulfuration sous vide.

CHAPITRE VI

Adsorption chimique du soufre sur le cuivre

6.1. — GÉNÉRALITÉS

6.1.1.

Lorsque le cuivre se trouve porté dans un mélange gazeux H_2S/H_2 dans lequel la pression partielle équivalente en soufre n'est pas suffisante pour assurer la formation du sulfure, on constate qu'il est néanmoins le siège d'une réaction superficielle. Cette réaction se traduit par une concentration de la phase gazeuse plus importante à l'interface que dans la masse même du métal et entre dans le cadre du phénomène d'adsorption dont la généralité s'étend à un grand nombre de systèmes gaz-solide.

L'étude de l'adsorption présente un intérêt capital pour la compréhension des problèmes posés par la catalyse hétérogène. Elle permet également d'améliorer nos connaissances sur la physico-chimie de la surface. C'est cet aspect théorique du phénomène que nous avons plus spécialement considéré dans les expériences qui suivent.

Les nombreuses techniques dont dispose le chercheur pour aborder une telle étuue n'offrent que très rarement la possibilité de réaliser des conditions proches de la réversibilité. De ce fait, la superposition de plusieurs phénomènes : adsorption chimique, adsorption physique, absorption et même formation d'un nouveau compose complique sérieusement l'interprétation des résultats et rend impossible l'application des principes fondamentaux de la thermodynamique. De plus, le manque de sensibilité des méthodes utilisées nécessite très souvent l'utilisation de poudres ou de films déposés sous vide, dont la surface mal définie est difficile à préserver d'une contamination éventuelle.

Nous avons insisté dans un chapitre précédent sur les avantages que présente la méthode par traceur radioactif pour l'évaluation des quantités de soufre fixé. Elle permet notamment des mesures précises sur des surfaces bien déterminées susceptibles de subir les traitements à hautes températures nécessaires à la réalisation de conditions réversibles.

6.1.2. - Adsorption chimique et adsorption physique

Dans l'adsorption physique, la molécule adsorbée est fixée au solide par des forces de liaison de Van der Waals, relativement faibles, qui ne peuvent subsister aux températures élevées de nos expériences. Dans ces conditions, les liaisons mises en jeu, de nature chimique, nécessitent la dissociation de la molécule H_2S avec mise en commun ou échange d'électrons entre les atomes superficiels du métal et les atomes de soufre adsorbés, et rendent impossible la formation de plus d'une couche.

6.2. — TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

La surface était préparée de la façon décrite précédemment (chap. I). Rappelons qu'avant chaque expérience les échantillons étaient portés une heure sous hydrogène à une température supérieure à 600 °C. Pour réaliser les atmosphères à faible teneur en hydrogène sulfuré nous opérions par dilution dans l'hydrogène de mélanges provenant de la décomposition du sulfure cuivreux à des températures supérieures à 500 °C.

Après traitement l'activité en surface était mesurée de la façon suivante : plusieurs comptages étaient effectués en différents points de la surface et la moyenne des mesures était adoptée. Puis on répétait la même opération après avoir enlevé par polissage électrolytique ou polissage au papier des tranches successives de cuivre, parallèlement à la surface. La courbe donnant l'activité du soufre dissous en fonction de la profondeur de pénétration est représentée sur la figure 32,

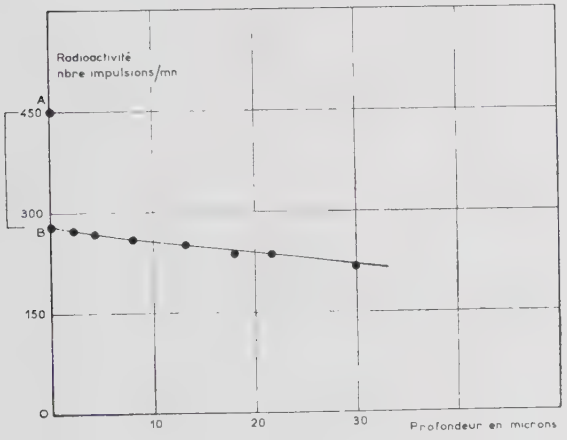


FIG. 32

Activité du soufre dissous en fonction de la profondeur de pénétration.

où l'échelle portée en ordonnée est arbitraire. L'extrapolation à l'origine de cette courbe fournit la correction OB à apporter à la première mesure OA pour obtenir la valeur AB de l'activité du soufre fixé en surface. Il est intéressant de remarquer que la correction due au soufre dissous devient de plus en plus faible quand l'atmosphère s'appauvrit en hydrogène sulfuré : la précision dans la mesure de l'activité de la surface demeure ainsi appréciable, même pour de très faibles valeurs.

6.3. — ESSAIS PRÉLIMINAIRES

Il était essentiel de s'assurer que les conditions de fin d'expérience ne modifiaient pas les résultats obtenus afin que l'activité mesurée soit effectivement celle présentée par la surface à la température de l'expérience.

Nous avons donc effectué deux séries d'essais se différenciant par la façon dont s'opérait le refroidissement : sous vide ou sous l'atmosphère sulfurante. Dans le premier cas, le vide était maintenu pendant une durée de 30 secondes environ à la température de l'expérience, ce qui risquait d'entraîner une partie du soufre fixé en surface. Dans le deuxième cas, au contraire, la formation de sulfure ou de plusieurs couches adsorbées physiquement était théoriquement possible pendant la durée de 1 à 2 minutes qui précédait la sortie de l'échantillon hors du tube laboratoire.

Nous avons constaté, comme on peut le voir sur le tableau II que sur des échantillons polycristallins traités à 830 °C dans des mélanges de rapport pH_2S/pH_2 compris entre 10^{-3} et 10^{-4}, nous retrouvions la même valeur maximale pour l'activité mesurée en surface et que celle-ci ne semblait pas dépendre du mode de refroidissement.

TABLEAU II

	Expérience	Poids de soufre fixé par cm² en mg 10^{+5}
Refroidissement sous atmosphère	1	3,26
	2	3,40
	3	3,87
Refroidissement sous vide	4	3,77
	5	3,36
	6	3,74

Nous avons donc conclu que le fait de maintenir quelques secondes, l'échantillon sous vide, à une température égale ou inférieure à 830 °C n'avait pas pour conséquence de faire passer une quantité appréciable de soufre de l'état chimisorbé à l'état gazeux. Nous reviendrons plus loin sur la signification de cet

état de saturation qui s'est trouvé réalisé dans d'autres expériences pour des rapports pH_2S/pH_2 très légèrement inférieurs à ceux correspondant à l'équilibre de dissociation du sulfure aux températures envisagées. Remarquons simplement que nous n'avons pas observé d'écarts, autour de la valeur moyenne adoptée, supérieurs à 10 % en valeur relative, ce qui prouve une très bonne reproductibilité de surface et rend très improbable une contamination qui devrait être d'une homogénéité remarquable.

Notons que sur des échantillons polis sur papier abrasif nous avons obtenu une valeur à saturation plus élevée par suite de l'augmentation de la surface réelle, confirmant ainsi que le phénomène étudié est essentiellement de nature superficielle. Cette augmentation de surface est de 1,3 en valeur relative pour un papier métallographique 600; compte tenu de ce que le recuit préalable dans l'hydrogène doit contribuer à aplanir légèrement le relief, un tel résultat paraît conforme à la représentation macrographique que l'on peut faire d'une telle surface.

6.4. — ISOTHERME D'ADSORPTION

La température choisie : 830° C nous a été pratiquement imposée par les caractéristiques du système cuivre-soufre et la difficulté présentée par la réalisation de mélanges de très faibles teneurs en hydrogène sulfuré. En effet, au-dessus de 900 °C la tension de vapeur du métal devient appréciable et la correction de solubilité plus importante. D'autre part, à plus basse température la valeur du rapport pH_2S/pH_2 à l'équilibre devient plus faible et l'étendue du domaine de pressions réalisables se trouve ainsi limitée.

Une série d'expériences a donc été effectuée à 830 °C à différentes pressions d'hydrogène sulfuré pour une même pression totale 10 cm Hg. Les durées expérimentales (supérieures à 1 heure pour les rapports pH_2S/pH_2 inférieurs à 10^{-4}) étaient suffisamment longues pour qu'un équilibre s'établisse entre les molécules frappant la surface, celles qui en repartent, les molécules adsorbées et celles qui pénètrent à l'intérieur du réseau du cuivre. En ce qui concerne ces dernières nous pouvions admettre d'après l'allure des courbes de pénération et les résultats obtenus lors de l'étude sur la solubilité que leur participation à l'équilibre était pratiquement négligeable.

Le vide était réalisé en fin d'expérience pendant 30 secondes environ. Nous avons vu qu'un tel traitement ne modifie pas la valeur maximale. Il est peu probable que pour des valeurs d'activité de surface plus faibles il en soit autrement : en effet, lorsque les forces de liaison entre les molécules adsorbées et les atomes du métal varient avec le nombre de molécules fixées, les observations faites en adsorption chimique montrent qu'elles prennent généralement une valeur d'autant plus élevée que la surface est faiblement recouverte.

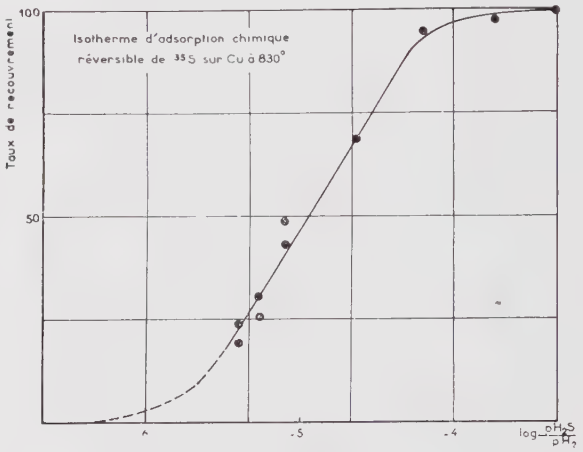


FIG. 33

La figure 33 résume l'ensemble des résultats qui ont fait l'objet d'une publication [35]. On constate que l'activité varie de façon continue en fonction du rapport pH_2S/pH_2. La succession des états d'équilibre réversibles réalisés dans ces conditions définit l'isotherme de chimisorption du soufre sur le cuivre à 830 °C. Les différentes activités trouvées ont été reportées à l'activité maximale signalée plus haut qui correspond à l'état de saturation de la surface. On définit ainsi un taux de recouvrement τ de la surface.

6.5. — CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES SUR LA LIAISON CUIVRE-SOUFRE

6.5.1. - Isotherme de Temkin

Différents types d'isothermes ont été proposés susceptibles de rendre compte des résultats expérimentaux obtenus en adsorption: isotherme de Langmuir, isotherme de Freundlich, isotherme de Temkin. Basées sur un certain nombre de considérations théoriques, elles se différencient par l'hypothèse que l'on

émet sur l'hétérogénéité de la surface ou sur l'interaction entre molécules adsorbées. Cette hypothèse se traduit en particulier pour les deux dernières isothermes mentionnées, par une variation de la chaleur d'adsorption en fonction du taux de recouvrement de la surface.

L'isotherme de Langmuir peut être facilement établie si l'on suppose qu'à l'équilibre, la vitesse d'adsorption u des molécules gazeuses arrivant sur la surface est égale à leur vitesse de désorption u' [36].

Les expressions donnant ces deux grandeurs sont les suivantes :

$$u = \frac{\sigma p}{\sqrt{2 \pi m k T}} . f(\tau) . e^{-\frac{E}{RT}}$$

$$u' = K f'(\tau) e^{-\frac{E'}{RT}}$$

E et E' sont respectivement les énergies d'activation d'adsorption et de désorption.

$f(\tau)$ et $f'(\tau)$ deux fonctions du taux de recouvrement de la surface.

$\frac{p}{\sqrt{2 \pi m k T}}$ représente le nombre de collisions par unité de surface et par seconde à la pression p, m étant la masse de la molécule gazeuse.

τ et K sont deux constantes.

Dans le cas particulier où une molécule occupe un site unique d'adsorption :

$$\frac{f'(\tau)}{f(\tau)} = \frac{\tau}{1 - \tau}$$

et l'on obtient en égalant u et u' l'expression de l'isotherme de Langmuir :

$$\frac{\tau}{1 - \tau} = a_0 p e^{-\frac{Q}{RT}} \qquad (1)$$

dans laquelle $Q = E' - E$ représente la chaleur de chimisorption et a_0 une constante.

De l'équation (1) il est facile de dériver l'isotherme de Temkin si l'on suppose que Q n'est plus une constante mais varie, pour une surface uniforme, en fonction du taux de recouvrement suivant l'expression :

$$Q = Q_0 (1 - \alpha \tau)$$

L'équation (1) prend alors la forme suivante :

$$\text{Log } p = - \log A_0 + \frac{Q_0 \alpha \tau}{RT} + \log \frac{\tau}{1 - \tau}$$

Dans laquelle $A_0 = a_0 e^{\frac{Q_0}{RT}}$ est indépendant de τ.

Dans le cas de la chimisorption $Q_0 \alpha \gg RT$.

D'autre part, pour des taux de recouvrement moyens $\log \frac{\tau}{1 - \tau}$ varie très peu avec τ. La variation principale de log p est due à la variation du terme $\frac{Q_0 \alpha \tau}{RT}$ et l'on arrive finalement à l'équation simplifiée de Temkin :

$$\tau = \frac{RT}{Q_0 \alpha} \log A_0 p$$

On peut démontrer que cette expression est également valable dans le cas d'une surface non uniforme.

La variation linéaire de τ avec $\log_{10} pH_2S/pH_2$, qui apparaît sur la figure 33 pour des taux de recouvrement compris entre 25 % et 75 % montre que l'isotherme simplifiée de Temkin est la mieux adaptée; comme l'implique cette isotherme, il faut donc admettre que l'énergie d'adsorption varie linéairement dans ce domaine avec le taux de recouvrement de la surface. Des isothermes tracées à d'autres températures seraient nécessaires pour atteindre cette grandeur et permettraient de choisir entre les différentes causes de sa variation en fonction de τ : forces de répulsions entre atomes adsorbés ou hétérogénéité de surface due par exemple à l'existence de sites d'énergies différentes. Malheureusement, le domaine de températures accessible, très restreint pour les raisons évoquées plus haut rend cette étude difficilement réalisable.

6.5.2. - Equilibre réversible de chimisorption

Comme l'a suggéré Bénard [37], il est possible de calculer l'énergie libre de formation du composé bidimensionnel cuivre-soufre pour des taux de recouvrement moyens. Cette énergie est associée à l'équation qui représente l'équilibre réversible de chimisorption :

$$(Cu - S)^{\tau}_{\text{chimisorbé}} + \varepsilon H_2S \rightleftharpoons (Cu - S)^{\tau + \varepsilon}_{\text{chimisorbé}} + \varepsilon H_2$$

On trouve pour $\tau = 50$ % une valeur voisine de 25 kcal/mole alors que l'énergie libre de formation du sulfure Cu_2S d'après l'équilibre

$$Cu + H_2S \rightleftarrows Cu_2S + H_2$$

est de 15 kcal/mole à la même température.

La différence de ces deux valeurs, soit 10 kcal/mole représente l'excès de stabilité de la liaison cuivre-soufre dans la couche chimisorbée et dans le sulfure Cu_2S et justifie l'hypothèse que nous avions émise précédemment sur la nature essentiellement chimique de cette liaison.

Il est intéressant de confronter ces considérations théoriques avec celles qui résultent des observations de Moreau et Bénard sur les alliages fer-chrome traités à hautes températures dans des atmosphères contenant des traces d'oxygène [2]. Ces auteurs ont déterminé l'énergie libre de la réaction réversible adsorption-désorption qui matérialise le passage des surfaces spéculaires aux surfaces striées. Ils trouvent un excédent de 15 kcal par rapport à l'énergie libre de la réaction d'oxydation du métal; valeur très comparable à celle que nous avons calculée plus haut. Mais alors que par oxydation, il n'est pas possible de calculer le taux de recouvrement critique de la surface qui correspond au passage de l'état strié à l'état spéculaire, on peut espérer l'atteindre en étudiant par sulfuration le même phénomène.

6.6. — TAUX DE RECOUVREMENT

6.6.1.

Nous avons vu précédemment que nous retrouvions très souvent la même valeur maximale pour l'activité de surface. Celle-ci s'est trouvé réalisée dans toutes les expériences telles que le rapport pH_2S/pH_2 corresponde bien à la partie asymptotique supérieure de l'isotherme se rapportant à la température choisie. Mesurée sur une vingtaine d'échantillons polycristallins, elle représente un poids de soufre par cm² égal à $3{,}5 \pm 0{,}4 \cdot 10^{-5}$ mg où 0,4 est l'écart maximum autour de la moyenne calculée.

En opérant de la même façon sur un certain nombre de plaquettes monocristallines dont les orientations sont représentées dans le triangle stéréographique de la figure 34 nous avons obtenu les valeurs rassemblées dans le tableau III, la moyenne de ces résultats donne par cm² un poids de soufre sensiblement égal à $3{,}9 \pm 0{,}4 \cdot 10^{-5}$ mg. Le nombre d'impulsions enregistrées à chaque comptage était suffisamment élevé pour que l'on considère comme

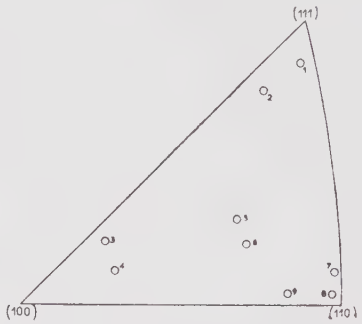


FIG. 34

Orientations des plaquettes monocristallines se rapportant au tableau III.

négligeable l'erreur provenant de ceux-ci. Enfin, l'erreur introduite par l'étalonnage, de l'ordre de 4 à 5 %, n'affectait les résultats que de façon absolue, car chacune des séries d'expériences était réalisée à partir d'un même étalonnage.

TABLEAU III

ORIENTATION	POIDS de soufre fixé/cm² en mg . 10^{+5}
1	3,84 - 4,26
2	3,98
3	3,92
4	3,66
5	3,60
6	3,8 - 4,04
7	3,74
8	3,90 - 3,98 - 3,76 - 3,64
9	4,36

Nous avons remarqué enfin que sur un même échantillon polycristallin les écarts maximum autour de la valeur moyenne ne dépassaient pas 10 % en valeur relative (les aires explorées étant égales à 12,5 mm² et la dimension des cristaux de l'ordre de 1 mm²). Un tel résultat est en excellent accord avec les écarts observés entre les valeurs obtenues sur des monocristaux différents.

6.6.2. - Encombrement de l'atome de soufre adsorbé

Afin d'envisager la façon dont les atomes de soufre se répartissent à la surface du métal, nous supposerons en première approximation que le facteur de rugosité ou rapport

entre la surface vraie et la surface apparente vue à une échelle macroscopique est égal à un. Nous verrons ensuite dans quelle mesure cette supposition peut être acceptée. Dans ces conditions, les valeurs trouvées plus haut correspondent respectivement à une superficie par atome de soufre, égale à 15 ± 2 A^2 et 14 ± 2 A^2. Si nous admettons que la densité superficielle moyenne des atomes du métal est intermédiaire entre celle des plans (100), (110), (111), chaque atome de cuivre occupe une superficie voisine de 7 A^2. On arrive donc à la conclusion qu'un atome de soufre se projette en moyenne sur deux atomes de cuivre. Le fait que l'on ne puisse réaliser un rapport 1/1 suggère soit qu'il existe un empêchement de nature stérique, l'atome de soufre étant d'un encombrement supérieur à celui de l'atome de cuivre, soit que le rapport obtenu se trouve imposé par la valence du métal. Cette deuxième éventualité s'est trouvé infirmée par des expériences effectuées sur le nickel dont la valence est différente de celle du cuivre mais dont la structure est la même c.f.c. et le paramètre de la maille très voisin; nous avons en effet trouvé une valeur pratiquement identique sur ce métal. Soit respectivement en $mg . 10^5$ pour trois expériences différentes 4,24; 3,84; 4,16.

Si donc l'on fait intervenir la notion d'encombrement, on constate que la répartition du soufre en une couche monoatomique est compatible avec les dimensions de l'ion S^{-2} dont le rayon ionique est égal d'après Goldschmidt à 1,74 Å. La superficie par atome dans le cas d'un assemblage compact serait en effet de 10,5 $Å^2$.

Remarquons que cette valeur doit correspondre à une limite supérieure : en effet elle est calculée pour la coordinance 6 d'une part. D'autre part, elle ne tient pas compte du fait que la liaison cuivre-soufre est susceptible de posséder un certain caractère covalent comme le suggère son excès de stabilité par rapport à la liaison dans le composé Cu_2S.

6.5.3. - Topographie de la surface

Le problème peut être envisagé de façon différente en faisant intervenir la notion de sites d'adsorption.

La figure 35 représente les arrangements suivant lesquels on peut disposer les atomes de soufre sur les trois faces principales du cuivre. Nous avons supposé que dans chaque position le soufre se trouvait au contact d'un nombre maximum d'atomes métalliques, ce qui correspond probablement à l'état d'énergie le plus bas du système. Nous avons adopté pour le rayon de l'ion soufre la valeur 1,74 Å bien qu'elle soit, comme nous l'avons vu, quelque peu arbitraire. La nature des sites est différente suivant la face : quaternaire pour (100) et (110) où un atome de soufre dispose en moyenne de deux atomes de cuivre, alors que sur la face (111) les sites sont ternaires, chaque atome de soufre disposant de trois atomes de cuivre.

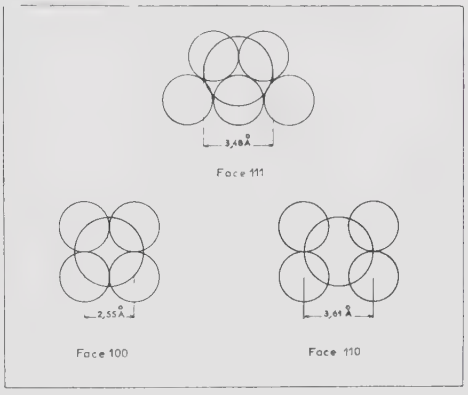


FIG. 35

Disposition des atomes de soufre sur les trois faces principales du cuivre.

Dans ces conditions, on obtient sur les trois faces (100), (110) et (111) un encombrement par atome, respectivement égal à 13 A^2, 18,4 A^2 et 16,9 A^2 soit en moyenne 16,1 A^2. Cette dernière valeur est très proche des valeurs expérimentales trouvées précédemment.

Dans quelle mesure doit-on tenir compte du facteur de rugosité de la surface ?

Si l'on suppose qu'il est le seul responsable des écarts observés entre les résultats expérimentaux et théoriques, il est possible de le calculer pour l'orientation 8 très voisin de (110). La moyenne des résultats obtenus au cours de quatre expériences différentes (tableau III) donne par cm^2 un poids de soufre égal à $3,82 . 10^5$ mg soit sensiblement une superficie par atome de soufre de 13,9 A^2. Le rapport entre l'encombrement théorique et l'encombrement réel soit 18,4/13,9 = 1,32 représente le facteur de rugosité cherché.

Il est beaucoup plus difficile de le calculer

pour une face d'indices complexes. Si l'on admet cependant que, dans ce cas, la superficie par atome de soufre est intermédiaire entre celles que nous avons adoptées pour les trois faces principales du cuivre, la valeur du taux de recouvrement obligatoirement supérieure à 1 ne peut, d'après nos résultats, dépasser 1,5. Ceci est en accord avec les observations faites sur les surfaces préparées de façon sensiblement analogue par Raether [4] à l'aide de la microscopie et de la diffraction électronique et par Rhodin [38] par adsorption physique d'azote sur les faces (100), (110) et (111) du cuivre.

Notons enfin que les considérations précédentes sont approximatives dans la mesure où elles supposent que les atomes de soufre adsorbés ont la forme de sphères rigides, et dans la mesure où l'on néglige une éventuelle interaction entre ces atomes. Elles permettent néanmoins une représentation valable dans le cadre de nos connaissances actuelles sur la topographie de la surface à l'échelle atomique.

Conclusions générales

Au cours de l'étude de la sulfuration proprement dite, nous avons plus particulièrement mis en évidence les faits suivants :

1° Le phénomène de germination n'est pas spécifique de la réaction d'oxydation, mais peut également apparaître par sulfuration.

2° Le film édifié pendant la période d'incubation, de nature discontinue, se compose:

1) d'un film de base qui paraît continu en microscopie électronique;

2) de noyaux de sulfure de 50 à 200 Å de diamètre;

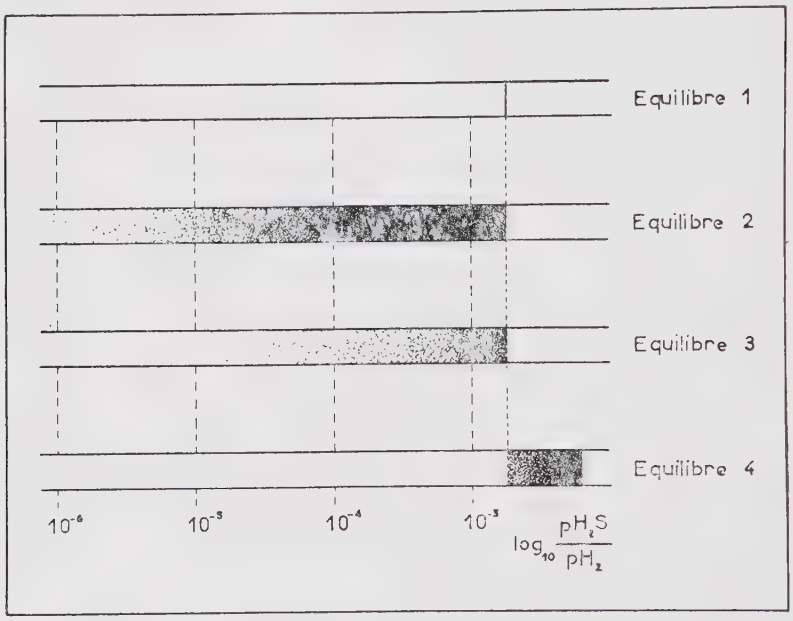


FIG. 36
Coexistence à 830 °C des différents équilibres des mélanges H_2S-H_2 avec le cuivre.
Sur ce schéma, une augmentation de la concentration superficielle ou massique du soufre se traduit par un noircissement plus important.

3) de germes de sulfure ayant la forme de carrés de 1 000 à 1 500 Å de côté environ.

Ces observations apportent des éléments nouveaux sur le mécanisme de la nucléation et de la croissance des germes et suggèrent l'existence dans le processus de germination de plusieurs étapes successives qui échappent à l'examen par microscope optique.

3° La localisation des germes peut être influencée par les défauts du métal, comme le montrent les expériences sur cuivre polygonisé.

Nous avons ensuite établi entre 600 °C et 1 000 °C la courbe donnant la variation de la solubilité du soufre dans le réseau du cuivre et montré que la pureté et l'état cristallin du métal peuvent modifier de façon appréciable les valeurs trouvées.

Enfin, nous avons déterminé à 830 °C l'isotherme d'adsorption-désorption du soufre atomique sur le cuivre et tenté d'interpréter la valeur obtenue lorsque la surface atteint un état de saturation.

C'est la première fois, à notre connaissance, que l'interaction, à haute température d'un gaz sur un métal est envisagée d'un point de vue aussi général. Ceci est mis en évidence par une représentation des différents équilibres susceptibles de se produire lorsque le cuivre et le soufre sont en présence (fig. 36) [37].

Ce sont des équilibres du type 1 qui nous ont servi à réaliser les mélanges hydrogène-hydrogène sulfuré, de compositions déterminées (équilibre, invariant).

L'équilibre 2 matérialise l'isotherme d'adsorption telle que nous l'avons établie.

L'équilibre 3 est relatif à la dissolution du soufre dans le réseau du métal.

L'équilibre 4 est lié à l'existence de la phase non stoechiométrique Cu_2S dont nous n'avons pas envisagé l'étude ici.

Le phénomène de germination, enfin, est en marge de ces quatre équilibres, puisque son évolution a lieu dans des conditions essentiellement irréversibles.

BIBLIOGRAPHIE

1. F. Gronlund. — *J. Chim. Phy., 53* (1956), 660. Thèse Paris 1957.

2. J. Moreau et J. Bénard. — *J. Chim. Phys., 53* (1956), 787.

3. J. Bénard, J. F. Laurent. — *J. Chim. Phys., 53* (1956), 593. *C. R. Acad Sc. Fr., 242* (1956), 378.

4. H. Raether. — *Optik, 1* (1946), 69.

5. F. Bouillon. — *Bull. Soc. Chim. belge, 59* (1950), 660.

6. F. D. Richardson, J. E. Antill. — *Trans. Faraday Soc., 51* (1955), 22.

7. U. R. Evans et J. Stockdale. — *J. Chem. Soc.* (1929), 2651.

8. J. Bardolle et J. Bénard. — *C. R. Acad. Soc., 232* (1951), 231.

9. E. A. Gulbransen, W. R. McMillan et K. F. Andrew. — *Trans. AIME, 6* (1954), 1027.

10. E. Menzel et W. Stossel. — *Naturwiss, 41* (1954), 302.

11. J. Moreau et J. Bénard. — *J. Chim. Phys., 53* (1956), 787.

12. U. M. Martius. — *J. Inst. Metals, 83* (1954-1955), 87.

13. E. Menzel et C. Menzel-Kopp. — *Z. für Naturforschung, 13 a* (1958), 985.

14. J. Bénard, F. Gronlund, J. Oudar et M. Duret, — *Z. elektrochem., 63* (1959), 799.

15. W. N. Harris, F. R. Ball et A. T. Gwathmey. — *Acta Met., 5* (1957), 574.

16. J. Bénard. — Congrès de l'IUPAC, Munich (sous presse).

17. Y. Bouillon, F. Bouillon et Stevens. — *C. R. Acad. Sc. Fr., 249* (1959), 2571.

18. J. Oudar et J. Bénard. — *Acta Met., 7* (1959), 295.

19. S. Djurle. — *Acta chem. Scand., 12* (1958), 1415.

20. M. J. Buerger et N. W. Buerger. — *Am. mineralogist, 29* (1944), 55.

21. H. Wilman. — *J. Chim. Phys., 53* (1956), 607.

22. Y. N. Trehan et A. Goswami. — *Trans. of the Faraday Soc., 55* (1959), 2162.

23. J. L. Walter et C. G. Dunn. — *J. electrochem. Soc.*, juin 1959 (sous presse).

24. N. Cabrera. — Semiconductor surface physics aniversity of Pennsylvania Presse. Philadelphie (1957), 327.

25. F. W. Young. — *Acta Met.*, sous presse.

26. J. Bénard, P. Lacombe et G. Chaudron. — *C. R. Acad. Sc. Fr.*, Paris, *222* (1946), 182.

— J. Bénard, P. Lacombe et G. Chaudron. — Journées des états de surface, octobre 1945, 73.

27. J. Oudar et J. Bénard. — *C. R. Acad. Sc.*, Paris, *250* (1960), 2191.

28. F. W. Young. — *J. Appl. Phys.* U.S.A., *29* (1958), 760.

29. J. S. Smart et A. A. Smith. — *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 166* (1946), 144.

30. J. Oudar. — *C. R. Acad. Sc.*, Paris, *249* (1959), 259.

31. R. Sifferlen. — *C. R. Acad. Sc.*, Paris, *247* (1958), 1608.

32. P. A. Jacquet. — *Métaux et Corrosion, 20* (1945), 137.

33. N. G. Ainslie et A. U. Seybolt. — *J. British Iron and Steel Inst.* (sous presse).

34. P. Coulomb. — Thèse, 1960, Paris.

35. J. Oudar. — *C. R. Acad. Sc.*, Paris, *249* (1959), 91.

36. B. B. W. Trapnell. — *Chemisorption Butterworths scientific publications*, London, 1955.

37. J. Bénard. — *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1960), 203.

38. T. N. Rhodin. — *Advances in catalysis Academic Press inc.* (New-York), *5* (1953), 39.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION 7

CHAPITRE I

TECHNIQUES UTILISEES POUR LA PREPARATION, LA SULFURATION ET L'EXAMEN DES ECHANTILLONS.

1.1. - Préparation des échantillons 8
1.1.1. - Pureté du métal 8
1.1.2. - Nature des cristaux 8
1.1.3. - Préparation de la surface 9

1.2. - Réalisation de l'atmosphère sulfurante 9
1.2.1. - Principe 9
1.2.2. - Préparation du sulfure 10

1.3. - Appareillage et technique opératoire .. 10
1.3.1. - Circuit de purification d'hydrogène .. 10
1.3.2. - Circuit de pompage à vide 11
1.3.3. - Appareil de sulfuration 11
1.3.4. - Technique opératoire 12

1.4. - Méthodes d'examen 12
1.4.1. - Mesure du poids de soufre fixé 12
1.4.2. - Diffraction électronique, microscopie électronique 13
1.4.3. - Décollement des films de sulfure .. 14

CHAPITRE II

PROCESSUS DE GERMINATION, DOMAINE D'EXISTENCE, EVOLUTION CINETIQUE.

2.1. - Etudes antérieures sur la germination .. 14
2.1.1. - Généralités 14
2.1.2. - Description du processus d'oxydation 14

2.2. - Germination par sulfuration 16

2.3. - Influence des différents facteurs sur l'évolution cinétique 16
2.3.1. - Vitesse de circulation 16
2.3.2. - Durée de l'expérience 17
2.3.3. - Rapport pH_2S/pH_2 17
2.3.4. - Détermination du domaine de germination 18
2.3.5. - Conclusions 18

CHAPITRE III

ASPECT MORPHOLOGIQUE ET STRUCTURAL DE LA GERMINATION.

3.1. - Microscopie optique : Influence de l'orientation cristalline 19

3.2. - Microscopie electronique : Aspect de la surface 20

3.3. - Diffraction electronique et microscopie electronique sur films détachés du métal 21
3.3.1. - .....
3.3.2. - Relations d'épitaxie sur la face (111) 22
3.3.3. - Période d'incubation 23
3.3.4. - Evolution du phénomène 25
3.3.5. - Conclusions 25

CHAPITRE IV

INTERACTION ENTRE LE PHENOMENE DE GERMINATION ET LES DEFAUTS DU METAL.

4.1. - 25
4.2. - Méthode expérimentale 25
4.2.1. - Préparation de la surface 25
4.2.2. - Traitements thermiques 26
4.3. - Caractéristiques du phénomène de polygonisation 26
4.3.1. - Sphères monocristallines 26
4.3.2. - Polycristal 28
4.4. - Nucléation et défauts 30

CHAPITRE V

ETUDE DE LA SOLUBILITE DU SOUFRE DANS LE CUIVRE AUX TEMPERATURES ELEVEES.

5.1. - Méthode de mesure utilisée 30
5.1.1. - 30
5.1.2. - Principe de la méthode 31
5.1.3. - Technique expérimentale 31
5.2. - Solubilités limites 31
5.2.1. - Résultats 31
5.2.2. - Interprétation des résultats 32
5.3. - Variation de la solubilité en fonction de la pression d'hydrogène sulfuré 32
5.4. - Influence de l'état structural du métal sur la répartition du soufre dans le réseau 33
5.4.1. - Conditions d'apparition d'une précipitation de sulfure 33
5.4.2. - Ségrégation intergranulaire 35
5.5. - Influence du traitement sous vide sur la désulfuration 35

CHAPITRE VI

ADSORPTION CHIMIQUE DU SOUFRE SUR LE CUIVRE.

6.1. - Généralités 36
6.1.1. - 36
6.1.2. - Adsorption chimique et adsorption physique 36
6.2. - Technique expérimentale 37
6.3. - Essais préliminaires 37
6.4. - Isotherme d'adsorption 38
6.5. - Considérations théoriques sur la liaison cuivre-soufre 38
6.5.1. - Isotherme de Temkin 38
6.5.2. - Equilibre réversible de chimisorption 39
6.6. - Taux de recouvrement 40
6.6.1 - 40
6.6.2. - Encombrement de l'atome adsorbé .. 40
6.6.3. - Topographie de la surface 41

CONCLUSIONS GENERALES 42

BIBLIOGRAPHIE 44

TABLE DES MATIERES 45

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Chimisorption des gaz sur les solides : Nature de la liaison

Vu et approuvé :
Paris, le 19 octobre 1960
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. Pérès.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean Sarrailh.

IMP. DU COMMERCE - ST-GERMAIN-EN-LAYE